

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА**

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

**до виконання самостійної та контрольної робіт
із навчальної дисципліни**

«ХІМІЯ ВОДИ»

*(для студентів 1–3 курсів денної та заочної форм навчання, спеціальності
192 – Будівництво та цивільна інженерія, спеціалізація (освітня програма)
«Гідротехніка (водні ресурси)» та 194 – Гідротехнічне будівництво,
водна інженерія та водні технології)*

**Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2019**

Методичні рекомендації до виконання самостійної та контрольної робіт із дисципліни «Хімія води» (для студентів 1–3 курсів денної та заочної форм навчання, спеціальності 192 – Будівництво та цивільна інженерія, спеціалізація (освітня програма) «Гідротехніка (водні ресурси)» та 194 – Гідротехнічне будівництво, водна інженерія та водні технології) / Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова ; уклад. :Т. Д. Панайотова, І. С. Зайцева. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2019. – 92 с.

Укладачі: Т. Д. Панайотова,
 І. С. Зайцева

Рецензент

О. О. Мураєва, кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Харківського національного університету міського господарств імені О. М. Бекетова

Рекомендовано кафедрою хімії, протокол № 4 від 23 листопада 2018 р.

ЗМІСТ

Вступ.....	4
Тема 1 Властивості води. Склад води і її будова. Діаграма стану води. Фізичні властивості води і особливості їх змін. Хімічні властивості води.....	5
Тема 2 Розчини. Загальна характеристика і класифікація розчинів, способи вираження складу розчинів. Властивості розбавлених водних розчинів: тиск насиченої пари розчинника над розчином, температура кипіння і замерзання водних розчинів, осмотичний тиск.....	5
Тема 3 Дисперсні системи. Класифікація дисперсних систем. Способи одержання колоїдних систем. Будова міцел гідрозолів.....	41
Тема 4 Природні води. Природні води як багатокомпонентні дисперсні системи. Неорганічні та органічні домішки природних вод. Класифікація природних вод і їх домішок. Основні показники якості води. Методи очищення природних і стічних вод.....	47
Тема 5 Адсорбція в очищенні води.....	53
Тема 6 Іонний обмін в очищенні води.....	67
Тема 7 Коагуляція в процесах очищення води та водопідготовки.....	75
Список рекомендованих джерел.....	85
Додатки.....	86

ВСТУП

Самостійна робота студентів – це важлива частина процесу підготовки фахівців, що спрямована на закріплення теоретичних знань, отриманих студентами за час навчання, їх поглиблення, набуття та удосконалення практичних навичок та умінь щодо відповідної спеціальності. В умовах зростаючих вимог, які пред'являють до охорони навколишнього середовища, особливо актуальним є глибоке теоретичне опрацювання механізмів очищення води, що засновані на властивостях колоїдних систем, особливостях сорбції й іонного обміну, процесах коагуляції. Виконання контрольної роботи – одна із складових самостійної роботи студента під час вивчення предмета. Безпосередньому виконанню роботи, метою якої є досягнення свідомого засвоєння фізико-хімічної сутності процесів, що відбуваються в спорудах очищення і підготовки природної води, передуює вивчення теоретичного матеріалу і ретельно розібрані вирішення прикладів типових завдань, наведених у даних вказівках з відповідної теми. Матеріал необхідно вивчати послідовно, використовуючи запропоновану літературу. Кожен студент виконує індивідуальний варіант контрольної роботи, який вказують при її оформленні. Умови завдання переписують повністю; всі положення, розрахунки, висновки подають з докладними поясненнями. Контрольна робота має бути оформлена в окремому зошиті, виконана і зарахована до початку екзаменаційної сесії. Якщо в роботі були допущені помилки, їх необхідно усунути відповідно із зауваженнями рецензента. Виправлення необхідно виконати в кінці роботи. Контрольну роботу, яку виконано не за своїм варіантом, викладач не рецензує й не зараховує.

Тема 1 Властивості води. Склад води і її будова. Діаграма стану води.
Фізичні властивості води і особливості їх змін. Хімічні властивості води

Тема 2 Розчини. Загальна характеристика і класифікація розчинів, способи вираження складу розчинів. Властивості розбавлених водних розчинів: тиск насиченої пари розчинника над розчином, температура кипіння і замерзання водних розчинів, осмотичний тиск

Розчином називають гомогенну термодинамічно стійку систему змінного складу, що утворюється з двох або більше компонентів. Розчин складається з розчиненої речовини і розчинника. Зазвичай розчинником вважають той компонент, який в чистому вигляді існує в тому ж агрегатному стані, що й отриманий розчин. Якщо обидва компоненти до розчинення знаходилися в однаковому стані, то розчинником вважають компонент, що знаходиться в більшій кількості. Залежно від агрегатного стану розчиненої речовини і розчинника, розчини бувають газоподібні, тверді й рідкі.

Газоподібні розчини – це суміш газів (наприклад, повітря). До *твердих розчинів* відносять сплави металів. *Рідкі розчини* утворюються при розчиненні газоподібних, рідких або твердих речовин у рідкому розчиннику. Найбільш практичного значення набувають рідкі розчини, які діляться на *насичені, ненасичені і пересичені*.

Насичений розчин – це такий розчин, який може невизначено довго залишатися в рівновазі з твердою фазою речовини, що розчиняється. Тобто, в насиченому розчині встановлюється рівновага між речовиною в розчині і речовиною в осаді.

Ненасичений розчин – розчин з меншою концентрацією розчиненої речовини, ніж в насиченому розчині. *Пересичений розчин* містить більше розчиненої речовини, ніж насичений за даної температури. Ця система термодинамічно нестійка. Пересичений розчин не може співіснувати зі своєю твердою фазою. Якщо внести до пересиченого гомогенного розчину кристал розчиненої речовини, то починається процес кристалізації речовини.

Мірою розчинності речовини за певних умов є концентрація її насиченого розчину. Розчинність різних речовин у воді різна. Вона залежить від полярності молекул, присутності інших речовин, температури, тиску (для газів). Якщо в 100 г води розчиняють більш 10 г речовини, то вважають, що речовина добре розчинна, якщо менше 1 г – малорозчинна, а якщо менше 0,01 г – речовина практично нерозчинна.

На практиці необхідно вміти готувати розчини різної концентрації, за результатами аналізу виражати концентрацію розчиненої речовини і переходити від одного способу вираження концентрації до іншого.

Способи вираження складу розчину

Концентрація розчиненої речовини (не розчину!) – це величина, яку вимірюють кількістю або масою розчиненої речовини, що міститься у певній масі чи об'ємі розчину або розчинника.

Концентрація – це відношення не однотипних величин. Відношення однотипних величин, наприклад, відношення маси розчиненої речовини до маси розчину, називається часткою.

Існують різні способи чисельного вираження складу розчинів.

Масова частка речовини в розчині – $\omega(X)$ – це відношення маси розчиненої речовини $m(X)$, що міститься в розчині, до загальної маси цього розчину $m_{\text{р-ну}}$:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ну}}} \text{ або } \omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ну}}} \cdot 100\%.$$

Одиниця вимірювання – відносна. Допускається виражати масову частку речовини у частках одиниці або відсотках. $\omega(X)$, що виражена у відсотках, називається також відсотковою (процентною) концентрацією, яка вказує масу речовини в грамах, що міститься у 100 г розчину.

Молярна концентрація речовини X у розчині – $c(X)$ – кількість моль речовини, що міститься в 1 л (або дм^3) розчину; виражається у моль/л,

моль/дм³; дорівнює відношенню кількості речовини $n(X)$, що міститься в розчині, до об'єму цього розчину ($V_{\text{р-ну}}$):

$$c(X) = \frac{n(X)}{V_{\text{р-ну}}} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{\text{р-ну}}} \text{ (моль/л)}$$

Молярна концентрація еквівалента або нормальна концентрація речовини X у розчині – $c(\frac{1}{z} \cdot X)$.

У хімії широко використовують поняття еквівалента та фактора еквівалентності.

Еквівалентом називають реальну або умовну частинку речовини X, яка може приєднувати, вивільнювати або бути будь-яким іншим чином еквівалентна одному йону Гідрогену в даній кислотно-основній реакції або одному електрону в окисно-відновній реакції.

Під умовною частинкою розуміють як реально існуючі частинки (молекули, йони, електрони), так і долі таких частинок (наприклад, 1/2 йону) або їх групи. Кількість речовини еквіваленту є *моль*.

Фактор еквівалентності $f_{\text{екв.}}(X)$ – це число, яке позначає, яка доля реальної частинки речовини X еквівалентна одному йону Гідрогену в даній кислотно-основній реакції або одному електрону в окисно-відновній реакції. Фактор еквівалентності розраховують на основі стехіометрії даної реакції.

$f_{\text{екв.}}(X) = 1/z$, де z – основність кислоти або кислотність основи даної кислотно-основної реакції, або кількість електронів, що приймають участь у даній окисно-відновній реакції. Молярну масу еквівалента речовини X ($M(\frac{1}{z} \cdot X)$) вимірюють добутком фактора еквівалентності на молярну масу речовини X:

$$M(\frac{1}{z} \cdot X) = f_{\text{екв.}}(X) \cdot M(X) = \frac{1}{z} \cdot M(X).$$

Одиниця вимірювання молярної маси еквівалента – г/моль.

Молярна концентрація еквівалента (нормальна концентрація)– $c(\frac{1}{z} \cdot X)$ – кількість моль еквівалентів речовини, що міститься в 1 л (або дм^3) розчину, виражається у моль/л, моль/дм³; дорівнює відношенню кількості моль еквівалентів речовини $n(\frac{1}{z} \cdot X)$, що міститься в розчині до об'єму цього розчину ($V_{\text{р-ну}}$):

$$c(\frac{1}{z} \cdot X) = \frac{n(\frac{1}{z} \cdot X)}{V_{\text{р-ну}}} \text{ (моль/л)}.$$

Молярна концентрація і молярна концентрація еквівалента пов'язані співвідношенням:

$$c(\frac{1}{z} \cdot X) = z \cdot c(X).$$

Молярну концентрацію еквівалента виражають у моль/л і позначають літерою «н». Основна перевага цих (0,1 н; 0,01 н і т.д.) розчинів полягає в тому, що розчини однакової концентрації реагують між собою в однакових об'ємних співвідношеннях. Так, для нейтралізації 1 л 1н розчину хлоридної кислоти потрібно точно 1 л 1н розчину натрій гідроксиду, оскільки кожен із цих розчинів містить по одному еквіваленту речовини в 1 л.

Зрозуміло, що чим більш концентрований розчин ми маємо, тим у меншому об'ємі його міститиметься така сама кількість розчиненої речовини, як і в певному об'ємі більш розбавленого розчину. Отже, між об'ємом розчину і його молярною концентрацією еквівалента існує обернено пропорційна залежність:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{c_2}{c_1} \text{ або } c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2.$$

За цією залежністю можна не тільки обчислювати об'єми розчинів, які необхідні для проведення реакції, а й за об'ємами розчинів, що беруть участь у реакції, знаходити їхні концентрації.

Моляльність розчиненої речовини в розчині – $b(X/Y)$ – кількість моль речовини X , що міститься в 1 кг розчинника Y ; дорівнює відношенню кількості речовини $n(X)$ (моль), що міститься у розчині, до маси розчинника $m(Y)$ (кг) цього розчину. Форма запису:

$$b(X/Y) = \frac{n(X)}{m(Y)} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m(Y)} \text{ (моль/кг)}.$$

Наприклад, моляльність HCl у водному розчині записують так:

$$b(\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{HCl})}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} \text{ (моль/кг)}.$$

Приклади розв'язання задач

Задача 1. Для нейтралізації 40 см^3 розчину сульфатної кислоти знадобилося 24 см^3 $0,2 \text{ н}$ розчину лугу. Визначте нормальність сульфатної кислоти у розчині.

Розв'язання. Речовини взаємодіють одна з одною в еквівалентних кількостях. Отже, це означає, що в реакцію вступило

$c(\frac{1}{2} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ еквівалентів сульфатної кислоти і $c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$ еквівалентів

лугу, тому $c(\frac{1}{2} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$,

$$c(\frac{1}{2} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{0,2 \cdot 24}{40} = 0,12 \text{ моль/дм}^3$$

Задача 2. Яку масу 30% розчину солі необхідно додати до 300 г води, щоб отримати 10% розчин солі?

Розв'язання. $\omega = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ну}}}.$

Позначимо масу 30 % розчину, яку необхідно розрахувати, як m_1 . Тоді маємо:

$$\omega = 0,1; \quad m(X) = m_1 \cdot 0,3(\text{г}); \quad m_{\text{р-ну}} = m(X) + m(\text{H}_2\text{O}); \quad m_{\text{р-ну}} = m_1 \cdot 0,3 + 300(\text{г});$$

$$0,1 = \frac{0,3 \cdot m_1}{m_1 + 300}; \quad m_1 = 150(\text{г}).$$

Завдання для самостійного розв'язання

1. Розрахуйте молярну концентрацію і молярну концентрацію еквівалента кальцій хлориду у розчині, густина якого $1,083 \text{ г/см}^3$, $\omega(\text{CaCl}_2) = 10\%$. *Відповідь:* 0,98 М; 1,96 н.

2. Чому дорівнює нормальність 20 % розчину КОН, густина якого $1,176 \text{ г/см}^3$? До 1 л цього розчину додали 5 л води. Розрахуйте відсоткову концентрацію розчину, що утворився. *Відповідь:* 4,2 н.; 3,8 %.

3. До 3 л 10 % розчину HNO_3 густиною $1,054 \text{ г/см}^3$ додали 5 л 2 % розчину тієї ж кислоти густиною $1,009 \text{ г/см}^3$. Розрахуйте відсоткову і молярну концентрації нітратної кислоти у розчині, що утворився, якщо його об'єм дорівнює 8 л. *Відповідь:* 5,0 %; 0,82 М.

4. Розрахуйте молярну концентрацію еквівалента і молярність 8 % розчину H_2SO_4 , густина якого $1,052 \text{ г/см}^3$. Скільки грамів кислоти міститься в 4 л цього розчину? *Відповідь:* 1,72 н.; 0,89; 336,6 г.

5. Розрахуйте молярну концентрацію, молярну концентрацію еквівалента і молярність 16 % розчину алюміній хлориду Густина розчину дорівнює $1,149 \text{ г/см}^3$. *Відповідь:* 1,38 М; 4,14 н.; 1,43 м.

6. Скільки і якої речовини залишиться в надлишку, якщо до 100 см^3 0,2 н. розчину H_2SO_4 додати 150 см^3 0,1 н. розчину КОН?

7. Для осадження у вигляді AgCl усього срібла, яке міститься в 100 см^3 розчину AgNO_3 , знадобилося 50 см^3 0,2 н. розчину HCl . Яка нормальність розчину AgNO_3 ? Яка маса AgCl випала в осад? *Відповідь:* 0,1 н.; 1,433 г.

8. Який об'єм 22 % розчину HCl (густина $1,108 \text{ г/см}^3$) потрібний для

приготування 1 л 8 % розчину HCl (густина $1,038 \text{ г/см}^3$)? *Відповідь* : $340,7 \text{ см}^3$.

9. Змішали 100 см^3 10 % розчину HNO_3 (густина $1,056 \text{ г/см}^3$) і 100 см^3 30 % розчину HNO_3 (густина $1,184 \text{ г/см}^3$). Визначте відсоткову концентрацію нітратної кислоти в отриманому розчині. *Відповідь*: 20,6 %.

10. Який об'єм 50 % розчину KOH (густина $1,538 \text{ г/см}^3$) потрібний для приготування 3 л 6 % розчину (густина $1,048 \text{ г/см}^3$)? *Відповідь*: $245,5 \text{ см}^3$.

11. Який об'єм 10 % розчину натрій карбонату (густина $1,105 \text{ г/см}^3$) потрібний для приготування 5 л 2 % розчину (густина $1,02 \text{ г/см}^3$)? *Відповідь*: $923,1 \text{ см}^3$.

12. На нейтралізацію 50 см^3 0,12 н. розчину лугу витрачено 120 см^3 розчину H_2SO_4 . Чому дорівнює нормальність розчину H_2SO_4 ? *Відповідь*: 0,05 н.; $2,45 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$.

13. Який об'єм 0,3 н. розчину кислоти потрібний для нейтралізації розчину, який містить 0,32 г NaOH у 40 см^3 розчину? *Відповідь*: $26,6 \text{ см}^3$.

14. На нейтралізацію 5 л розчину, який містить 5,6 г KOH , витрачено 200 см^3 розчину кислоти. Визначте нормальність розчину кислоти. *Відповідь*: 0,5 н.

15. Яка маса HNO_3 міститься в розчині, якщо на його нейтралізацію знадобилось 35 см^3 0,4 н. розчину NaOH ? *Відповідь*: 0,882 г.

16. Яку масу KOH потрібно розчинити в 450 г води для приготування 10 % розчину? *Відповідь*: 50 г.

17. Опишіть приготування 100 мл розчину хлоридної кислоти з 1М HCl розбавленням останнього у співвідношенні 1:19. Яка молярна концентрація хлоридної кислоти у розчині, що утворився?

18. Змішали 247 г 62 % і 145 г 18 % розчину сульфатної кислоти. Яка відсоткова концентрація сульфатної кислоти в розчині, що утворився? *Відповідь*: 45,72 %.

19. Опишіть приготування 100 мл розчину хлоридної кислоти з 0,1М HCl розбавленням останнього у співвідношенні 1:4. Яка молярна концентрація хлоридної кислоти в розчині, що утворився?

20. Із 5 кг 20 % розчину при охолодженні виділилося 500 г солі. Чому дорівнює відсоткова концентрація солі охолодженого розчину?

Відповідь: 11,1 %.

21. Із 700 г 60 % сульфатної кислоти випарюванням видалили 200 г води. Чому дорівнює відсоткова концентрація сульфатної кислоти в розчині, який залишився? *Відповідь:* 84 %.

22. Опишіть приготування 200 см³ розчину лугу з 0,01М NaOH розбавленням останнього у співвідношенні 1:9. Яка молярна концентрація натрій гідроксиду в розчині, що утворився?

23. Змішали 500 г 15 % розчину і 300 г 30 % розчину NaOH. Чому дорівнює відсоткова концентрація натрій гідроксиду в отриманому розчині?

Відповідь: 20,6 %.

24. Який об'єм розчину сульфатної кислоти з масовою часткою 0,98 і густиною 1,84 г/см³ потрібен для приготування 2 л 0,1н розчину H₂SO₄?

Відповідь: 5,4 см³.

25. Розрахуйте молярну концентрацію еквівалента 10 % розчину AlCl₃, густина якого 1,09 г/см³. *Відповідь:* 2,45н.

26. До 100 см³ 96 % розчину сульфатної кислоти з густиною 1,84 г/см³ додали 240 см³ води. Визначте масову частку і молярну концентрацію еквівалента сульфатної кислоти в отриманому розчині, якщо густина цього розчину дорівнює 1,321 г/см³. *Відповідь:* 41,7 %; 11,2н.

27. У природних водах залізо знаходиться переважно у вигляді Fe(HCO₃)₃. Для видалення заліза використовують вапнування (оброблення води кальцій гідроксидом). Скільки грамів заліза міститься в 1дм³ води, якщо на його осадження у вигляді Fe(OH)₃ із 200 см³ води знадобилось 4 см³ 0,01н розчину Ca(OH)₂. *Відповідь:* 3,73·10⁻³г.

28. Розчинність купрум(II) сульфату при 25°С дорівнює 25г в 100г води. Чи буде за цієї температури розчин з масовою часткою 18 % насиченим?
29. Визначте масову частку 0,2н розчину NaOH. Густина розчину дорівнює 1,06 г/л. *Відповідь:* 0,75 %
30. Із 0,4н розчину HCl розведенням 1:7 приготували 100 см³ нового розчину. Опишіть приготування і визначте концентрацію хлоридної кислоти в отриманому розчині.

Властивості розбавлених водних розчинів

Деякі фізичні властивості розбавлених розчинів залежать від числа розчинених частинок у розчині, а не від їх хімічного складу. Оскільки такі властивості обумовлені колективним впливом розчинених частинок, їх прийнято називати колігативними – від латинського colligatus, що означає збирати. Колігативні властивості розчинів залежать лише від концентрації розчиненої речовини і природи розчинника, але не залежать від природи розчиненої речовини. Колігативні властивості можуть повною мірою виявлятися тільки в ідеальних розчинах. Ідеальними називають розчини, в яких не відбувається хімічна взаємодія між компонентами, а сили міжмолекулярної взаємодії між усіма молекулами однакові. Утворення ідеальних розчинів не супроводжується тепловим ефектом і кожен компонент веде себе незалежно від інших компонентів. До ідеальних розчинів за своїми властивостями наближаються лише дуже розбавлені розчини неелектролітів.

До колігативних властивостей відносяться: зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином, зниження температури замерзання й підвищення температури кипіння розчинів, а також осмотичний тиск.

Температура кипіння розчину вища, ніж температура кипіння чистого розчинника. Різниця між температурами кипіння розчину T'_K і розчинника T''_K називається підвищенням температури кипіння розчину і позначається як ΔT_K :

$$\Delta T_K = T'_K - T''_K.$$

Температура замерзання (кристалізації) розчину нижча, ніж температура замерзання (кристалізації) чистого розчинника. Різниця між температурами замерзання розчинника T_3'' і розчину T_3' називається зниженням температури замерзання розчину і позначається як ΔT_3 :

$$\Delta T_3 = T_3'' - T_3'.$$

Залежність між підвищенням температури кипіння, пониженням температури замерзання і концентрацією розчиненої речовини визначають за законом Рауля, який математично виражається формулою:

$$\Delta T_3 = K \cdot b(X/Y), \quad \Delta T_K = E \cdot b(X/Y),$$

де E – ебуліоскопічна стала (для води $E = 0,52$),

K – кріоскопічна стала (для води $K = 1,86$),

$b(X/Y)$ – моляльність розчиненої речовини в розчині.

Осмотичний тиск розчину визначають за законом Вант-Гоффа:

$$P_{\text{осм}} = c(X) \cdot R \cdot T \cdot 1\,000, \text{ Па},$$

де $c(X)$ – молярна концентрація речовини X , моль/л;

$R = 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ – газова стала;

T – температура.

Для розведених розчинів електролітів необхідно користуватися формулами

$$\Delta T_K = iE \cdot b(X/Y), \quad \Delta T_3 = iK \cdot b(X/Y), \quad P_{\text{осм}} = ic(X) \cdot R \cdot T \cdot 1\,000 \text{ Па},$$

де i – ізотонічний коефіцієнт, який визначають за формулою

$$i = 1 + \alpha(k - 1),$$

де k – кількість йонів, яка утворюється при дисоціації однієї молекули електроліту;

α – ступінь дисоціації електроліту.

Приклади розв'язання задач

Задача 1. Обчисліть температуру замерзання і кипіння 2 % водного розчину глюкози $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Розв'язання. За законом Рауля зниження температури замерзання і підвищення температури кипіння розчину (ΔT) в порівнянні з температурами кристалізації і кипіння розчинника виражають рівнянням:

$$\Delta T_3 = K \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)}; \Delta T_K = E \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)},$$

де K – криоскопічна, E – ебуліоскопічна константи; для води вони відповідно дорівнюють 1,86 і 0,52;

$m(X)$ і $M(X)$ – відповідно – маса розчиненої речовини і його молярна маса;

$m(Y)$ – маса розчинника.

Зниження температури кристалізації 2 % розчину $C_6H_{12}O_6$ знаходимо за формулою

$$\Delta T_3 = 1,86 \cdot \frac{2 \cdot 1000}{180 \cdot 98} = 0,21$$

Вода кристалізується за температури $0^\circ C$, отже, температура кристалізації розчину $\Delta T_3 = 0 - 0,21 = -0,210^\circ C$.

Підвищення температури кипіння 2 % розчину:

$$\Delta T_K = 0,52 \cdot \frac{2 \cdot 1000}{180 \cdot 98} = 0,06.$$

Вода кипить за температури $+100^\circ C$, отже, температура кипіння цього розчину дорівнює $+100,06^\circ C$.

Задача 2. Розчин, який містить 11,04 г гліцерину в 800 г води, кристалізується за температури $-0,279^\circ C$. Розрахуйте молярну масу гліцерину.

Розв'язання. Температура кристалізації води $0^\circ C$, тому зниження температури замерзання $\Delta T_3 = 0 - (-0,279) = 0,279^\circ$.

$$\Delta T_3 = K \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)}; M(X) = \frac{K \cdot m(X) \cdot 1000}{\Delta T_3 \cdot m(Y)};$$

$$M(X) = \frac{1,86 \cdot 11,04 \cdot 1000}{0,279 \cdot 800} = 92 \text{ г/моль.}$$

Задача 3. Обчисліть відсоткову концентрацію сечовини $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ у водному розчині, якщо температура кристалізації цього розчину дорівнює $-0,465\text{ }^\circ\text{C}$.

Розв'язання. Температура кристалізації чистої води $0\text{ }^\circ\text{C}$, отже, $\Delta T_3 = 0 - (-0,465) = 0,465\text{ }^\circ\text{C}$. Молярна маса сечовини 60 г/моль .

$$\Delta T_3 = K \cdot b(X/Y), \quad b(X/Y) = \frac{\Delta T_3}{K} = \frac{0,465}{1,86} = 0,25, \quad \text{тобто в } 1\,000\text{ г води міститься}$$

$0,25\text{ моль}$ сечовини. У такому разі маса речовини $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ становить $m(X) = 0,25 \cdot 60 = 15\text{ г}$. Загальна маса розчину, що містить 15 г сечовини, становить $1000 + 15 = 1015\text{ г}$. Відсоткову концентрацію сечовини у цьому розчині знаходимо із співвідношення:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ну}}} \cdot 100\%, \quad \omega = \frac{15}{1015} \cdot 100 = 1,48\%.$$

Завдання для самостійного розв'язання

31. Розчин, що містить $0,512\text{ г}$ неелектроліту в 100 г бензолу, кристалізується при $+5,296\text{ }^\circ\text{C}$. Температура кристалізації бензолу $+5,5\text{ }^\circ\text{C}$, кріоскопічна константа $5,1$. Визначте молярну масу розчиненої речовини.
Відповідь: 128 г/моль .

32. Розрахуйте відсоткову концентрацію цукру $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ у водному розчині, якщо температура кристалізації розчину дорівнює $-1,2\text{ }^\circ\text{C}$. Кріоскопічна константа води $1,86$. *Відповідь:* $17,9\%$.

33. Розрахуйте температуру кристалізації розчину сечовини $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, який містить 6 г сечовини в 200 г води. Кріоскопічна константа води $1,86$.
Відповідь: $-0,93\text{ }^\circ\text{C}$.

34. Розчин, який містить $3,04\text{ г}$ камфори $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ в 100 г бензолу, кипить при $+80,714\text{ }^\circ\text{C}$. Температура кипіння бензолу $+80,2\text{ }^\circ\text{C}$. Розрахуйте ебуліоскопічну константу бензолу. *Відповідь:* $2,57$.

35. Розрахуйте відсоткову концентрацію гліцерину $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ у водному розчині, якщо цей розчин кипить при $+100,39\text{ }^\circ\text{C}$. Ебуліоскопічна константа води $0,52$. *Відповідь:* $6,45\%$.

36. Розрахуйте значення ступеня дисоціації NH_4Cl у розчині, для приготування якого 1,07 г солі розчинили в 200 мл води. Температура кипіння отриманого розчину $+100,09^\circ\text{C}$. Ебуліоскопічна константа води 0,52.

Відповідь: 73 %.

37. Розрахуйте температуру кипіння 5 % розчину нафталіну C_{10}H_8 в бензолі. Температура кипіння бензолу $+80,2^\circ\text{C}$. Ебуліоскопічна константа бензолу 2,57. *Відповідь:* $+81,25^\circ\text{C}$.

38. Розчин, який містить 25,65 г деякого неелектроліту в 300 г води, кристалізується при $-0,465^\circ\text{C}$. Розрахуйте молярну масу розчиненої речовини. Кріоскопічна константа води 1,86. *Відповідь:* 342 г/моль.

39. Розрахуйте кріоскопічну константу оцтової кислоти, за умов, що розчин, який містить 4,25 г антрацену $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ в 100 г оцтової кислоти, кристалізується при $+15,718^\circ\text{C}$. Температура кристалізації оцтової кислоти $+16,65^\circ\text{C}$. *Відповідь:* 3,9.

40. При розчиненні 4,86 г сірки в 60 г бензолу його температура кипіння підвищилася на $0,81^\circ$. Скільки атомів містить молекула сірки в цьому розчині? Ебуліоскопічна константа бензолу 2,57. *Відповідь:* 8.

41. Температура кристалізації розчину, що містить 66,3 г деякого неелектроліту в 500 г води, дорівнює $-0,558^\circ\text{C}$. Визначте молярну масу розчиненої речовини. Кріоскопічна константа води 1,86. *Відповідь:* 442 г/моль.

42. Яку масу аніліну $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ потрібно розчинити в 50 г етилового етеру, щоб температура кипіння розчину була вище температури кипіння етилового етеру на $0,53^\circ$. Ебуліоскопічна константа етилового етеру 2,12.

Відповідь: 1,16 г.

43. Розрахуйте температуру кристалізації 20 % розчину етилового спирту $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Кріоскопічна константа води 1,86. *Відповідь:* $-10,1^\circ\text{C}$.

44. Скільки грамів глюкози $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ потрібно розчинити в 200 г води, щоб температура кристалізації знизилась на $0,5^\circ$? Кріоскопічна константа води 1,86. *Відповідь:* 9,68 г.

45. Розрахуйте відсоткову концентрацію глюкози $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ у водному

розчині, якщо відомо, що цей розчин кипить при $+100,26\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ебуліоскопічна константа води $0,52$. *Відповідь:* $8,25\%$.

46. Скільки грамів фенолу $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ потрібно розчинити в 125 г бензолу, щоб температура кристалізації розчину була нижчою за температуру кристалізації бензолу на $1,7^{\circ}$? Кріоскопічна константа бензолу $5,1$.

Відповідь: $3,91\text{ г}$.

47. Скільки грамів сечовини $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ потрібно розчинити в 500 г води, щоб температура кипіння підвищилася на $0,4^{\circ}$? Ебуліоскопічна константа води $0,52$. *Відповідь:* $23,1\text{ г}$.

48. При розчиненні $2,3\text{ г}$ деякого неелектроліту в 125 г води температура кристалізації знижується на $0,372^{\circ}$. Визначте молярну масу розчиненої речовини. Кріоскопічна константа води $1,86$. *Відповідь:* 92 г/моль .

49. Розрахуйте температуру кипіння 12% водного розчину пропілового спирту $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$. Ебуліоскопічна константа води $0,52$. *Відповідь:* $+101,18\text{ }^{\circ}\text{C}$.

50. Розрахуйте відсоткову концентрацію метанолу CH_3OH у водному розчині, температура кристалізації якого становить $-3,2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кріоскопічна константа води $1,86$. *Відповідь:* $5,2\%$.

51. Розрахуйте температуру кристалізації 4% розчину етилового спирту $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Кріоскопічна константа води $K = 1,86$. *Відповідь:* $-2,7\text{ }^{\circ}\text{C}$.

52. Розрахуйте молярну масу неелектроліту, якщо водний розчин, в якому його масова частка складає 10% , кристалізується при $-1,15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кріоскопічна константа води $1,86$. *Відповідь:* 180 г/моль .

53. Розрахуйте молярну масу неелектроліту, якщо розчин, що містить неелектроліт масою $0,1\text{ г}$ у воді об'ємом 10 см^3 , кристалізується при $-0,547\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кріоскопічна константа води $1,86$. *Відповідь:* 34 г / моль

54. При розчиненні натрій гідроксиду масою 12 г у воді масою 100 г температура кипіння підвищилася на $2,65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Розрахуйте ступінь дисоціації NaOH . Ебуліоскопічна константа води $0,52$. *Відповідь:* 70%

55. Розрахуйте моляльність бінарного електроліту у водному розчині, який кристалізується при $-0,31\text{ }^{\circ}\text{C}$, а ступінь дисоціації електроліту дорівнює 65,5 %. Кріоскопічна константа води 1,86. *Відповідь:* 0,1 моль/кг.

56. Розчин, що містить цинку нітрат кількістю речовини 0,006 5 моль і воду масою 100 г, кристалізується при $-0,32\text{ }^{\circ}\text{C}$. Яке значення ступеня дисоціації відповідає цим даним? Кріоскопічна константа води 1,86.

Відповідь: 82 %.

57. Молекулярна маса неелектроліту дорівнює 123,11 г/моль. Яка маса неелектроліту має міститися в 1дм^3 розчину, щоб його осмотичний тиск при $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ дорівнював $4,56 \cdot 10^5\text{ Па}$? *Відповідь:* 23,04 г.

58. У 60 г бензолу розчинено 2,09 г деякої речовини. Розчин кристалізується при $+4,25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Розрахуйте молярну масу речовини. Чистий бензол кристалізується при $+5,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кріоскопічна константа бензолу 5,12. *Відповідь:* 142,68 г/моль.

59. Розчин, що містить 0,162 г сірки в 20 г бензолу, кипить при температурі на $0,081\text{ }^{\circ}\text{C}$ вище, ніж чистий бензол, а ебуліоскопічна константа бензолу 2,57. Розрахуйте молярну масу сірки у розчині. Скільки атомів міститься в одній молекулі сірки? *Відповідь:* 257 г/моль, 8.

60. До 100 см^3 0,5М водного розчину цукрози $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ додали 300 см^3 води. Розрахуйте осмотичний тиск одержаного розчину за температури $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$? *Відповідь:* 309,7 кПа.

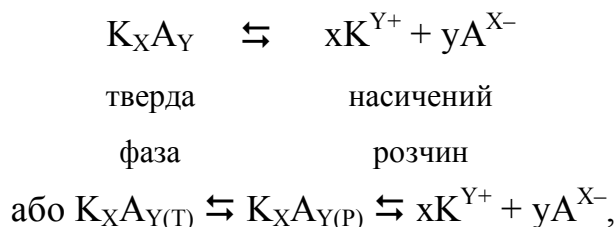
Властивості розчинів електролітів. Електролітична дисоціація.

Рівноважні процеси у водних розчинах: дисоціація слабких електролітів, сильні електроліти, важко розчинні речовини, добуток розчинності, умови утворення осадів, водневий показник, гідроліз солей.

Добуток розчинності

Поняття «добуток розчинності» пов'язане з розчинами малорозчинних сильних електролітів. Більшість малорозчинних електролітів в дуже розведених розчинах дисоціюють повністю, тобто їх можна розглядати як сильні

електроліти. Тому всі наведені нижче міркування відносяться не тільки до розчинів солей, але й до розчинів основ, таких як $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ і ін. При постійній температурі в насиченому розчині малорозчинного електроліту встановлюється рівновага між твердою фазою та йонами у розчині:



з урахуванням повної дисоціації електроліту:



де K^{Y+} і A^{X-} позначення катіону і аніону, відповідно.

Застосуємо до цієї рівноваги закон діючих мас та запишемо вираз для константи рівноваги:

$$K = \frac{[K^{Y+}]^x \cdot [A^{X-}]^y}{[K_x A_{y(T)}]}.$$

Концентрація твердої фази $[K_x A_{y(T)}] = \text{const}$, тому:

$$K \cdot [K_x A_{y(T)}] = [K^{Y+}]^x \cdot [A^{X-}]^y = DP = \text{const}$$

При постійній температурі в насиченому розчині добуток концентрації (або активності) йонів, на які дисоціює електроліт, з урахуванням ступенів, відповідних стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні дисоціації, є незмінним. Його називають **добутком розчинності (ДР)** малорозчинного електроліту.

Значення DP — довідникова величина, яка характеризує здатність електроліту розчинятися. Чим менше значення DP , тим гірше розчиняється сполука. При внесенні в розчин надлишку йонів K^{Y+} або A^{X-} випаде додаткова кількість осаду, зміняться концентрації йонів у розчині (зміщення рівноваги дисоціації вліво за принципом Ле-Шательє), але величина DP залишиться постійною при незмінній температурі.

Умовою утворення осаду є перевищення добутку концентрації йонів, що утворилися, над величиною добутку розчинності: $c(K^{Y+}) \cdot c(A^{X-}) > DP$.

Коли у розчині $c(K^{Y+}) \cdot c(A^{X-}) < DP$, осад не утворюється, електроліт буде розчинятися до тих пір, поки добуток концентрації іонів не зрівняється зі значенням DP .

Розчинність S , що дорівнює молярній концентрації речовини в насиченому розчині, і добуток розчинності DP малорозчинного електроліту взаємопов'язані. Рівноважні молярні концентрації іонів насиченого розчину пов'язані з розчинністю співвідношеннями: $[K^{Y+}] = x \cdot S$ моль/дм³; $[A^{X-}] = y \cdot S$ моль/дм³.

$$\text{Отже: } DP = (x \cdot S)^x \cdot (y \cdot S)^y.$$

Для того, щоб визначити розчинність солі в моль/л, треба написати рівняння дисоціації солі. Розглянемо дисоціацію аргентум карбонату:



$$DP = [Ag^+]^2 \cdot [CO_3^{2-}].$$

Якщо концентрація Ag_2CO_3 була S моль/дм³, то $[Ag^+] = 2 \cdot S$ моль/дм³, а $[CO_3^{2-}] = S$ моль/дм³, тоді

$$DP = (2 \cdot S)^2 \cdot S = 4 \cdot S^3; S = \sqrt[3]{\frac{DP}{4}} = \sqrt[3]{\frac{8,7 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

За умови, що $M(Ag_2CO_3) = 276$ г/моль, $S = 1,3 \cdot 10^{-4} \cdot 276 = 3,59 \cdot 10^{-2}$ г/дм³.

Щоб визначити, чи буде утворюватися осад аргентум карбонату при концентраціях іонів, наприклад, $c(Ag^+) = 5 \cdot 10^{-10}$ моль/дм³; $c(CO_3^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, треба розрахувати добуток концентрації іонів (DK):

$$DK = 5 \cdot 10^{-10} \cdot 1 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-13} < DP - \text{осад не випадає.}$$

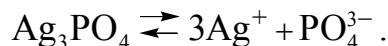
Приклади розв'язання задач

Задача 1. Розчинність Ag_3PO_4 у воді при +20 °С становить 0,0065 г/дм³.

Розрахуйте добуток розчинності $DP_{Ag_3PO_4}$.

Розв'язання. $M(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 418,58 \text{ г/моль}$. Розчинність (S) Ag_3PO_4 дорівнює:

$$S = \frac{6,5 \cdot 10^{-3}}{418,58} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$



При дисоціації 1 моль Ag_3PO_4 утворюється 3 моль іонів Ag^+ і 1 моль іонів PO_4^{3-} , тому концентрація іонів PO_4^{3-} дорівнює розчинності Ag_3PO_4 (S), а концентрація іонів Ag^+ в 3 рази більше ($3S$), тобто: $[\text{PO}_4^{3-}] = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$; $[\text{Ag}^+] = 3 \cdot 1,6 \cdot 10^{-5} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$.

$$\mathcal{D}P_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = [\text{Ag}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}] = (4,8 \cdot 10^{-5})^3 \cdot 1,6 \cdot 10^{-5} = 1,77 \cdot 10^{-18}.$$

Задача 2. При $+25^\circ \text{C}$ $\mathcal{D}P_{\text{BaSO}_4} = 1,08 \cdot 10^{-10}$. Визначте за цієї температури концентрацію іонів Ba^{2+} у насиченому розчині BaSO_4 , який містить Na_2SO_4 у кількості $0,01 \text{ моль/дм}^3$. Ступінь дисоціації Na_2SO_4 $\alpha = 0,88$.

Розв'язання. Добуток розчинності – константа за даної температури, тому збільшення концентрації іонів SO_4^{2-} у насиченому розчині BaSO_4 за рахунок дисоціації Na_2SO_4 має привести до зменшення концентрації іонів Ba^{2+} .

За рахунок натрій сульфату в насичений розчин BaSO_4 потрапляють йони SO_4^{2-} у кількості $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot \alpha_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,01 \cdot 0,88 = 0,0088 \text{ моль/дм}^3$, рівновага дисоціації $\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ зміщується у бік кристалізації BaSO_4 і концентрації іонів Ba^{2+} і SO_4^{2-} стають іншими: $[\text{Ba}^{2+}] = X \text{ моль/дм}^3$; $[\text{SO}_4^{2-}] = (X + 0,0088) \text{ моль/дм}^3$.

$$\mathcal{D}P_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = X \cdot (X + 0,0088) = 1,08 \cdot 10^{-10},$$

$$X^2 + 0,0088X = 1,08 \cdot 10^{-10}.$$

Значення X дуже мале, тому ним можна знехтувати. Тоді $0,0088X = 1,08 \cdot 10^{-10}$; $X = 0,12 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³. Концентрація іонів Ba^{2+} становить $0,12 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³.

Задача 3. При 25 °С $DP_{\text{MgS}} = 2,0 \cdot 10^{-15}$. Чи утвориться осад MgS при змішуванні рівних об'ємів 0,004 н $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ і 0,0006 н Na_2S ? Ступені дисоціації цих електролітів прийняти як такі, що дорівнюють одиниці.

Розв'язання. При змішуванні рівних об'ємів розчинів об'єм суміші став у 2 рази більше кожного із вихідних розчинів, тому концентрація речовин зменшилася вдвічі:

$$c\left(\frac{1}{2}\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\right) = 0,002 \text{ моль/дм}^3,$$

$$c\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S}\right) = 0,0003 \text{ моль/дм}^3.$$

Визначаємо молярну концентрацію солей: $c(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 0,001$ моль/дм³; $c(\text{Na}_2\text{S}) = 0,00015$ моль/дм³. Добуток концентрації йонів $DK = c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3} \cdot 1,5 \cdot 10^{-4} = 1,5 \cdot 10^{-7}$. Отримали $DK > DP$, тому осад MgS утворюється.

Завдання для самостійного розв'язання

61. Обчисліть розчинність AgCl , якщо добуток розчинності $DP = 1,8 \cdot 10^{-10}$. *Відповідь:* $1,34 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

62. Обчисліть добуток розчинності $\text{Mg}(\text{OH})_2$, якщо його розчинність при +20 °С дорівнює 14,5 мг/дм³. *Відповідь:* $6,25 \cdot 10^{-11}$

63. З метою очистки стічних вод від йонів свинцю їх переводять в осад у вигляді PbCl_2 . Чи утвориться осад плумбум(II) хлориду, якщо до 1 м³ 0,01М розчину $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ додати рівний об'єм 0,5М розчину NaCl ?

64. Визначте розчинність кальцій сульфату (моль/дм³, г/дм³), якщо $DP_{\text{CaSO}_4} = 1,30 \cdot 10^{-4}$ при +25 °С. Скільки грамів кальцію міститься у 8 дм³ насиченого при 25 °С розчину CaSO_4 ? *Відповідь:* 0,011 моль/дм³; 1,55 г/дм³; 12,4 г.

65. Визначте розчинність кальцій фториду (CaF_2) у воді і в 0,05М розчині CaCl_2 . У скільки разів розчинність у другому випадку менша ніж у першому?
Відповідь: $2,15 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; в 15,2 разів.

66. Визначте мінімальну концентрацію гідроксид-іонів, яка необхідна для осадження ферум(III) гідроксиду із розчину FeCl_3 з концентрацією 0,1 моль/дм³.
Відповідь: $8,6 \cdot 10^{-14}$ моль/дм³.

67. Чи утвориться осад плюмбум(II) сульфату, якщо до 1 дм³ 0,01 М розчину сульфатної кислоти додати 0,02 моль плюмбум(II) нітрату ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)?

68. Визначте об'єм води, що необхідний для розчинення при +25 °С 1г барій сульфату. Густина утвореного розчину вважати такою, що дорівнює 1 г/см³. *Відповідь:* 0,409 м³.

69. Чи утворюється осад кальцій сульфату, якщо змішати 100 см³ розчину CaCl_2 і 400 см³ 0,001М розчину Na_2SO_4 ?

70. Доломітові породи насичують води Донбасу магній карбонатом. Визначте концентрацію MgCO_3 у воді (моль/дм³, г/дм³).
Відповідь: $4,58 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; 0,38 г/дм³.

71. У деяких випадках воду знезаражують йонами Аргентуму. Концентрація хлорид-іонів в оброблюваній воді становить 0,001 5 моль/дм³. Чи утворюється осад AgCl , якщо до 10 м³ води додати 20 г AgNO_3 ?

72. У скільки разів розчинність $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (моль/дм³) у воді більша за розчинність $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при +25 °С? *Відповідь:* у $0,22 \cdot 10^5$ разів.

73. Визначте масу кальцій карбонату, яка міститься у 100 см³ його насиченого розчину, якщо $DP_{\text{CaCO}_3} = 5,00 \cdot 10^{-9}$? *Відповідь:* $7,07 \cdot 10^{-4}$ г.

74. У 500 см³ води при +18 °С розчиняють 0,016 6 г Ag_2CrO_4 . Чому дорівнює добуток розчинності цієї солі за даних умов? *Відповідь:* $4 \cdot 10^{-12}$.

75. Визначте і порівняйте розчинність кальцій карбонату (г/дм³) у чистій воді і в розчині соди (Na_2CO_3) з концентрацією 0,1 моль/л при +25 °С? У скільки разів розчинність CaCO_3 у воді більша за розчинність в розчині соди?
Відповідь: $6,2 \cdot 10^{-3}$ г/дм³; $3,8 \cdot 10^{-6}$ г/дм³.

76. За якої концентрації хромат-іона (CrO_4^{2-}) починається утворення осаду PbCrO_4 із розчину $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ з концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$?
Відповідь: $1,8 \cdot 10^{-13} \text{ моль/дм}^3$.

77. Чи утвориться осад кальцій сульфату, якщо змішати 100 см^3 $0,1 \text{ М}$ розчину CaCl_2 і 400 см^3 $0,001 \text{ М}$ розчину Na_2SO_4 ?

78. Добуток розчинності MgS при 25°C дорівнює $2,0 \cdot 10^{-15}$. Чи буде утворюватися осад MgS при змішуванні рівних об'ємів $0,004 \text{ н}$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ і $0,0006 \text{ н}$ Na_2S ? Ступені дисоціації цих електролітів прийняти такими, що дорівнюють одиниці.

79. При $+15^\circ\text{C}$ $DP_{\text{PbI}_2} = 8,7 \cdot 10^{-9}$. Визначте концентрацію іонів Pb^{2+} і I^- в насиченому розчині PbI_2 . *Відповідь:* $1,295 \cdot 10^{-3}$; $2,59 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$.

80. $DP_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 1 \cdot 10^{-25}$ при $+25^\circ\text{C}$. Розрахуйте концентрації іонів Ca^{2+} і PO_4^{3-} у насиченому розчині $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ при даній температурі.
Відповідь: $1,18 \cdot 10^{-5}$; $0,78 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$.

81. Насичений при кімнатній температурі розчин PbSO_4 об'ємом 3 дм^3 містить $0,132 \text{ г}$ солі. Визначте DP_{PbSO_4} . *Відповідь:* $2,1 \cdot 10^{-8}$.

82. DP_{PbF_2} при $+18^\circ\text{C}$ становить $3,2 \cdot 10^{-8}$. Яка маса свинцю у вигляді йонів міститься в 5 дм^3 цього розчину? *Відповідь:* $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$.

83. Насичений розчин AgIO_3 об'ємом 3 л містить у вигляді йонів $0,176 \text{ г}$ срібла. Визначте DP_{AgIO_3} . *Відповідь:* $3,03 \cdot 10^{-7}$.

84. $DP_{\text{Ag}_3\text{PO}_4}$ становить $1,8 \cdot 10^{-18}$. В якому об'ємі насиченого розчину міститься $0,050 \text{ г}$ розчиненої солі?

85. Чи утвориться осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$, якщо до 1 дм^3 $0,006 \text{ н}$ FeCl_3 додати $0,125 \text{ дм}^3$ $0,0001 \text{ М}$ KOH ? $DP_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 3,8 \cdot 10^{-38}$. Ступінь дисоціації вихідних електролітів прийняти такими, що дорівнюють одиниці.

86. Чи утвориться осад кальцій сульфату, якщо до $0,1 \text{ дм}^3$ $0,01 \text{ M}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ додати $0,04 \text{ дм}^3$ $0,001 \text{ н}$ H_2SO_4 ? Ступінь електролітичної дисоціації $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ і H_2SO_4 дорівнює 95 %; $DP_{\text{CaSO}_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$.

87. Яка має бути мінімальна концентрація KBr , щоб при додаванні до його розчину рівного об'єму $0,003 \text{ н}$ розчину AgNO_3 утворився осад? Ступінь дисоціації цих електролітів прийняти такими, що дорівнюють одиниці.
Відповідь: $1,7 \cdot 10^{-10} \text{ моль/дм}^3$.

88. DP_{CuCO_3} при $+25^\circ\text{C}$ дорівнює $2,36 \cdot 10^{-10}$. Визначте концентрацію йонів Cu^{2+} в насиченому розчині CuCO_3 , який містить K_2CO_3 у кількості $0,001 \text{ моль/дм}^3$; ступінь дисоціації K_2CO_3 становить 95 %.
Відповідь: $2,48 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$.

89. Чи утвориться осад сульфату кальцію, якщо до $0,1 \text{ дм}^3$ $0,01 \text{ M}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ додано $0,4 \text{ дм}^3$ $0,001 \text{ н}$ H_2SO_4 ? Ступінь електролітичної дисоціації $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ і H_2SO_4 дорівнює 95 %.

90. Розчин містить йони Ba^{2+} і Sr^{2+} з концентрацією $5 \cdot 10^{-4}$ і $5 \cdot 10^{-1} \text{ моль/дм}^3$ відповідно. Який осад утвориться першим (хромат барію чи хромат стронцію) при повільному додаванні розчину K_2CrO_4 ?

Водневий показник

Добуток концентрації йонів Гідрогену і гідроксид-іонів за сталої температури є сталою величиною, яку називають йонним добутком води.

При $+25^\circ\text{C}$ $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$. (K_w або $K_{\text{H}_2\text{O}}$).

У чистій воді $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$.

У кислому розчині $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ (тобто $[\text{H}^+] = 10^{-6}, 10^{-5}, \dots \text{ моль/дм}^3$).

У лужному розчині $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ (тобто $[\text{H}^+] = 10^{-8}, 10^{-9}, \dots \text{ моль/дм}^3$).

Проте записувати концентрацію йонів H^+ або OH^- через від'ємний ступінь не зовсім зручно. Ось чому кислотні властивості розчинів датський біохімік

С. Серенсен (1909 р.) запропонував характеризувати величиною *водневого показника* рН, який визначають за співвідношенням:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+];$$

аналогічно концентрацію гідроксид-іонів характеризують *гідроксидним показником*:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-];$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Відповідно у чистій воді $\text{pH} = \text{pOH} = 7$.

У кислому розчині $\text{pH} < 7$, а $\text{pOH} > 7$.

У лужному розчині $\text{pH} > 7$, а $\text{pOH} < 7$.

У разі розчинів сильних електролітів замість концентрації користуються активністю. Тому при необхідності більш точних розрахунків в таких розчинах слід визначати не рН, а $\text{p}a(\text{H}^+)$:

$$\text{p}a(\text{H}^+) = -\lg a(\text{H}^+) = \text{pH} - \lg \gamma(\text{H}^+).$$

Виміряти рН можна потенціометричним методом за допомогою скляних електродів, потенціал яких змінюється в залежності від активності катіонів H^+ в розчині. Приблизне значення рН можна визначити за допомогою кислотно-основних індикаторів.

Кислотно-основні індикатори – це речовини, які змінюють забарвлення в залежності від рН розчину

Найчастіше такими речовинами є або слабкі кислоти або слабкі основи. Як індикатори використовують такі кислоти, забарвлення яких досить відрізняється від забарвлення відповідної їм основи. Процес переходу кислоти в основу рівноважний, тому, якщо додавати надлишок $[\text{H}^+]$ -іонів – забарвлення одне, а для надлишку $[\text{OH}^-]$ -іонів – інше.

Найчастіше використовувані індикатори:

1) тимоловий синій (червоний – жовтий):

– перша зміна при $\text{pH} = 1,2 \div 2,8$;

- друга зміна (жовтий – синій): $pH = 8 \div 9,6$;
- 2) метиловий оранжевий (червоний – жовтий): $pH = 3,2 \div 4,4$;
- 3) бромкрезоловий зелений (жовтий – синій); $pH = 3,8 \div 5,4$;
- 4) метиловий червоний (жовтий – червоний); $pH = 4,8 \div 6,0$;
- 5) бромтимоловий синій (жовтий-синій); $pH = 6,0 \div 7,6$;
- 6) тимоловий червоний (жовтий-червоний); $pH = 6,8 \div 8,4$;
- 7) фенолфталеїн (безбарвний-рожевий); $pH = 8,2 \div 10$.

Індикатори змінюють забарвлення в дуже вузькому інтервалі pH, тому найчастіше використовують **універсальний індикатор – це суміш індикаторів, яка дає поступову зміну забарвлення в широкому діапазоні pH**. За забарвленням розчину можна приблизно визначити значення pH.

Гідроліз солей

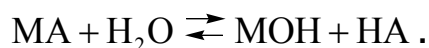
Взаємодія речовини з водою, яка призводить до сполучення складових частин речовини зі складовими частинами води називається гідролізом (гідроліз у перекладі означає «розкладання водою»). Гідролізуватися можуть хімічні сполуки різних класів: солі, вуглеводи, білки, етери, жири тощо. В процесі водопідготовки доводиться стикатися з гідролізом солей. Важливу роль відіграє гідроліз у процесі знезалізнення води методом аерації. При насиченні води киснем ферум(II) гідрогенкарбонат, який міститься в ній, окислюється до солі заліза (III), яка значно сильніше піддається гідролізу. У результаті відбувається повний гідроліз, і залізо відділяється у вигляді осаду ферум(III) гідроксиду. На цьому ж ґрунтується застосування солей алюмінію в якості коагулянтів в процесах очистки води. Солі алюмінію, що додають у воду, в присутності гідрогенкарбонат-іонів повністю гідролізуються, і об'ємистий алюміній гідроксид коагулює, захоплюючи із собою в осад різні домішки.

У водних розчинах відбувається реакція взаємодії між йонами солі й води. У результаті такої взаємодії один з йонів води (H^+ або OH^-) зв'язується йонами солі в слабо дисоційовану частинку або важко розчинну речовину, а

другий йон води накопичується в розчині і надає йому кислу або лужну реакцію.

Процес обмінної взаємодії йонів солі й води, внаслідок чого рівновага електролітичної дисоціації води порушується (змінюється рН середовища), називається гідролізом. Наслідком гідролізу є утворення слабого електроліту.

Гідроліз перебігає по-різному, в залежності від сили кислоти та основи, що утворюють сіль:



Процес гідролізу – це процес зворотній, тому для нього можна визначити константу рівноваги K або константу гідролізу солі K_r :

$$K = \frac{[\text{MOH}] \cdot [\text{HA}]}{[\text{MA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}.$$

З того, що $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$ для розведених розчинів, слід, що:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \text{const} = K_r, \quad K_r = \frac{[\text{MOH}] \cdot [\text{HA}]}{[\text{MA}]}.$$

Значення K_r солі характеризує здатність даної солі до гідролізу: чим більше K_r , тим у більшій мірі сіль підлягає гідролізу.

У залежності від сили вихідних кислоти і основи, солі можна розподілити на чотири типи:

1) солі, що утворені сильною основою і слабкою кислотою: NaCN , CH_3COONa , Na_2CO_3 , Na_2S ;

2) солі, що утворені слабкою основою і сильною кислотою: NH_4Cl , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4 , FeCl_3 ;

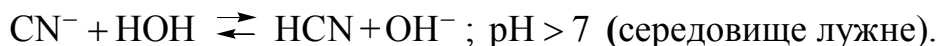
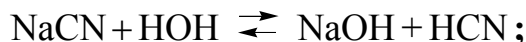
3) солі, що утворені слабкою основою і слабкою кислотою: NH_4CN , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$;

4) солі, що утворені сильною основою і сильною кислотою: NaCl , K_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CsBr .

Солі першого – третього типів піддаються гідролізу, солі четвертого типу не піддаються гідролізу.

Розглянемо гідроліз солей кожного типу:

1) сіль, що утворена сильною основою і слабкою кислотою:



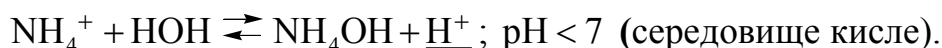
Гідроліз за аніоном (в реакцію з водою вступає тільки аніон):

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}^+]} \Rightarrow K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к-т}}},$$

де $K_{\text{к-т}}$ – константа дисоціації слабкої кислоти HCN.

Чим більш слабкою буде кислота, тим сильніше її солі підлягають гідролізу.

2) сіль, що утворена слабкою основою і сильною кислотою:



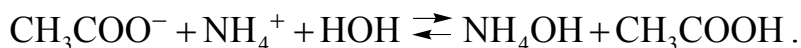
Гідроліз за катіоном (в реакцію з водою вступає тільки катіон):

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}}},$$

де $K_{\text{осн}}$ – константа дисоціації слабкої основи NH_4OH .

Чим більш слабка основа, тим у більшій мірі підлягають гідролізу солі, що утворені нею.

3) сіль, що утворена слабкою основою і слабкою кислотою:



pH близько 7, тому немає надлишку ні йонів $[H^+]$, ні йонів $[OH^-]$ (основа і кислота, якими утворена сіль, близькі за силою).

Гідроліз за аніоном і катіоном (спільний гідроліз):

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{к-ти}} \cdot K_{\text{осн}}},$$

де $K_{\text{к-ти}}$ – константа дисоціації слабкої кислоти CH_3COOH ,

$K_{\text{осн}}$ – константа дисоціації слабкої основи NH_4OH .

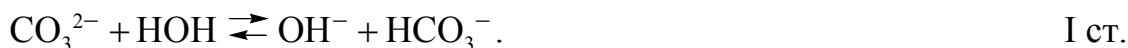
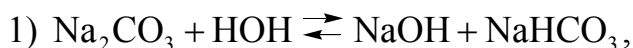
Чим більш слабкі кислота і основа, тим більше буде K_{Γ} і тим в більшій мірі сіль підлягає гідролізу.

4) сіль, що утворена сильною основою і сильною кислотою:



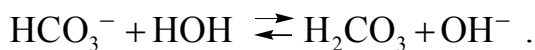
Процес гідролізу солей, що утворені сильною основою і сильною кислотою зведений до процесу дисоціації молекул води і вести розмову про гідроліз не варто. Таким чином, солі, що утворені сильною основою і сильною кислотою гідролізу не підлягають, тому що рівновага між недисоційованими молекулами і йонами води не порушується.

Гідроліз солей, що утворені слабкою багатоосновною кислотою або слабкою багатокисlotною основою, перебігає поступово, у декілька стадій:



$$K_{(I)\Gamma} = \frac{K_{H_2O}}{K_{(II)H_2CO_3}}.$$





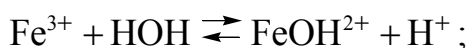
II ст.

$$K_{(\text{II})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{I})\text{H}_2\text{CO}_3}} ,$$

де $K_{(\text{I})\text{H}_2\text{CO}_3}$ і $K_{(\text{II})\text{H}_2\text{CO}_3}$ - константи дисоціації карбонатної кислоти за першим і другим ступенем.

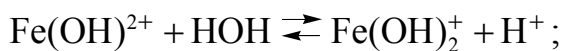
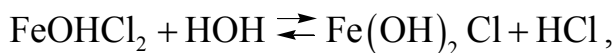
$K_{(\text{I})\text{H}_2\text{CO}_3} > K_{(\text{II})\text{H}_2\text{CO}_3}$ відповідно $K_{(\text{I})\Gamma} > K_{(\text{II})\Gamma}$. Тому гідроліз за першим ступенем завжди перебігає в значно більшій мірі, ніж за другим. Гідроліз за третім ступенем – проблематичний.

Треба пам'ятати, що стадій гідролізу завжди на одиницю менше, ніж заряд самого багатозарядного йона (виняток $\text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{SO}_3$)



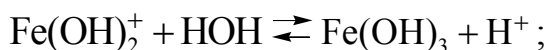
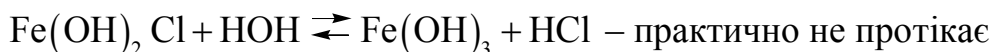
I ст.

$$K_{(\text{I})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{III})\text{Fe}(\text{OH})_3}} .$$



II ст.

$$K_{(\text{II})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{II})\text{Fe}(\text{OH})_3}} .$$

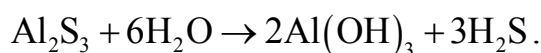


III ст.

$$K_{(\text{III})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{I})\text{Fe}(\text{OH})_3}} .$$

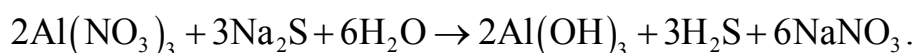
Повний гідроліз. Для повного протікання гідролізу потрібно, щоб сіль була утворена дуже слабкою кислотою і дуже слабкою основою. Крім того, бажано, щоб один з продуктів гідролізу йшов зі сфери реакції у вигляді газу.

(Малорозчинні речовини, що залишаються в контакті з розчином, взагалі кажучи, не йдуть зі сфери реакції, оскільки все одно в якійсь мірі розчиняються). Тому повному гідролізу піддаються зазвичай солі газоподібних або нестійких кислот: сульфідної, карбонатної, почасти – сульфітної. До них примикають речовини, які в звичайному розумінні вже не є солями: нітриди, фосфіди, карбіди, ацетиленіди, бориди. Повністю гідролізуються також алкоголяти. Якщо повернутися до звичайних солей, то солі, які повністю гідролізуються (карбонати, сульфіди алюмінію, хрому (III), заліза (III)) не можна отримати реакціями обміну у водних розчинах. Замість очікуваних продуктів у результаті реакції ми отримуємо продукти гідролізу. Гідроліз ускладнює перебіг багатьох інших реакцій обміну. Так, при взаємодії натрій карбонату з купрум(II) сульфату в осад зазвичай випадає основний карбонат міді $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. У таблиці розчинності для солей, що повністю гідролізуються, стоїть риска. Прикладом такої солі є алюміній сульфід:



Гідроліз перебігає в одну стадію і до кінця (повний гідроліз), тому що гідроліз катіона і аніона підсилюється один одним і рівновага зміщується в бік утворення кінцевих продуктів.

Важливим є процес посилення гідролізу в результаті реакції обміну між солями. Наприклад:



Мала б утворитися сіль – алюміній сульфід, але гідроліз такої солі йде до кінця, тому в реакції обміну утворюються одразу продукти гідролізу солі. Для подібних солей, у таблиці розчинності стоїть риска.

Кількісно гідроліз оцінюють за ступенем і константою гідролізу. Ступінь гідролізу h виражає частку гідролізованих молекул і може бути виражений відношенням числа моль солі, що піддалися гідролізу, до загального числа моль солі, або відношенням концентрації солі, що піддалася гідролізу $c_{\text{г}}$, до

концентрації розчиненої солі c : $h = \frac{c_{\Gamma}}{c}$. Ступінь гідролізу залежить від природи солі, її концентрації і температури розчину. З розбавленням і підвищенням температури розчину ступінь гідролізу зростає. Повніше характеризує гідроліз *константа гідролізу* K_{Γ} .

Величина *константи гідролізу* K_{Γ} залежить від величини константи дисоціації відповідного електроліту і для :

$$1) \text{ гідролізу за аніоном: } K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к-ти}}};$$

$$2) \text{ гідролізу за катіоном: } K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}}};$$

$$3) \text{ гідролізу за катіоном і аніоном: } K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к-ти}} \cdot K_{\text{осн}}}.$$

Якщо гідроліз солі відбувається у дві стадії, то константу гідролізу за першою стадією розраховують за відповідним рівнянням:

$$K_{(\text{I})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{II})\text{к-ти}}} \text{ або } K_{(\text{I})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{II})\text{осн}}},$$

а за другою стадією:

$$K_{(\text{II})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{I})\text{к-ти}}} \text{ або } K_{(\text{II})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{I})\text{осн}}},$$

де $K_{(\text{I})\text{к-ти}}$ і $K_{(\text{II})\text{к-ти}}$, $K_{(\text{I})\text{осн}}$ і $K_{(\text{II})\text{осн}}$ – константи дисоціації за першим і другим ступенем відповідно кислоти (у випадку гідролізу за аніоном) або основи (у випадку гідролізу за катіоном). Оскільки константи дисоціації кислот і основ за першим ступенем, як правило, значно більші ніж константи дисоціації за другим ступенем, то $K_{(\text{II})\Gamma} \ll K_{(\text{I})\Gamma}$. Тому в приблизних розрахунках, що пов'язані з гідролізом солей слабких багатоосновних кислот або слабких багатокислотних основ, можна брати до уваги тільки гідроліз за першою стадією.

Величини K_{Γ} і ступеня гідролізу h пов'язані між собою співвідношенням, що аналогічне до закону розбавлення Оствальда:

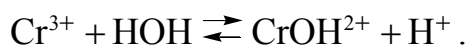
$$K_{\Gamma} = h^2 c / (1 - h), \text{ а при малих значеннях } h: K_{\Gamma} = h^2 c.$$

Тобто, ступінь гідролізу тим більша, чим нижча концентрація розчину. Гідроліз – процес ендотермічний, тому константа гідролізу і, відповідно, ступінь гідролізу з підвищенням температури збільшуються.

Приклади розв'язання задач

Задача 1. Складіть рівняння реакції гідролізу $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, визначте рН розчину, напишіть вираз для константи гідролізу і визначте напрям зміщення рівноваги при а) розбавленні; б) додаванні до системи іонів Гідрогену; в) додаванні до системи гідроксид-іонів; г) нагріванні.

Розв'язання. Сіль утворена слабкою основою ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) і сильною кислотою (HNO_3). Отже, гідроліз буде відбуватися за катіоном. Молекулярне й йонне рівняння мають вигляд:



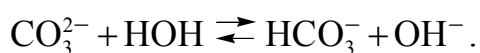
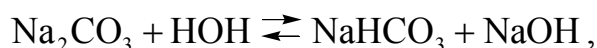
Вираз для константи гідролізу має вигляд:

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{CrOH}^{2+}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Cr}^{3+}]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{III})\text{Cr}(\text{OH})_3}}.$$

Оскільки в процесі гідролізу утворюється надлишок іонів гідрогену, то реакція середовища буде кислою ($\text{pH} < 7$). Рівновага зміститься вправо при розбавленні, нагріванні й додаванні до системи гідроксид-іонів. При додаванні до системи іонів Гідрогену рівновага зміститься вліво.

Задача 2. Розрахуйте значення рН 0,1 М розчину Na_2CO_3 .

Розв'язання. Сіль утворена сильною основою і слабкою кислотою. Отже, гідроліз буде відбуватися за аніоном, реакція середовища буде лужною ($\text{pH} > 7$):



Визначимо значення константи гідролізу за рівнянням

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{II})\text{H}_2\text{CO}_3}} = \frac{10^{-14}}{4,7 \cdot 10^{-11}} = 2,13 \cdot 10^{-4}.$$

Визначимо ступінь гідролізу:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{c_{\text{соли}}}} = \sqrt{\frac{2,13 \cdot 10^{-4}}{0,1}} = \sqrt{2,13 \cdot 10^{-3}} = 4,6 \cdot 10^{-2}.$$

Тоді концентрація іонів OH^- становить $[\text{OH}^-] = h \cdot c = 4,6 \cdot 10^{-3}$, а концентрація іонів Гідрогену $[\text{H}^+] = 10^{-14} / 4,6 \cdot 10^{-3} = 2,17 \cdot 10^{-12}$; $\text{pH} = 11,66$.

Задача 3. Розрахуйте pH $0,001\text{M}$ розчину $\text{Ca}(\text{OH})_2$ за умов повної дисоціації кальцій гідроксиду.

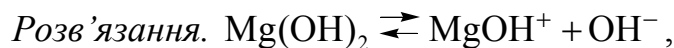


Із рівняння дисоціації кальцій гідроксиду випливає: при концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 0,001 \text{ моль/дм}^3$ концентрація гідроксид-іонів

$$[\text{OH}^-] = 2 \cdot 0,001 = 0,002 \text{ моль/л}; [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{0,002} = 0,5 \cdot 10^{-11} \text{ моль/дм}^3.$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(0,5 \cdot 10^{-11}) = 11,30.$$

Задача 4. Приймаючи до уваги тільки перший ступінь дисоціації $\text{Mg}(\text{OH})_2$, розрахуйте значення α і pH $0,01\text{M}$ розчину.



$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{(\text{I})\text{Mg}(\text{OH})_2}}{c}} = \sqrt{\frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{0,01}} = 0,5; \alpha = 50\%.$$

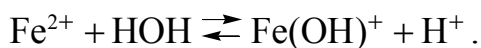
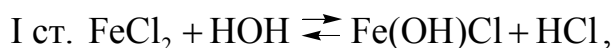
$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot c = 0,5 \cdot 0,01 = 0,005 \text{ моль/дм}^3,$$

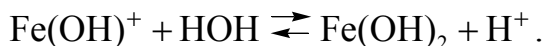
$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 0,005 = 2,3,$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,3 = 11,7.$$

Задача 5. Напишіть молекулярні й іонно-молекулярні рівняння реакції гідролізу ферум (II) хлориду. Розрахуйте K_{Γ} , h за I ступенем і pH $0,01 \text{ M}$ розчину цієї солі. Укажіть умови, які необхідні для посилення гідролізу і для його послаблення.

Розв'язання. Сіль FeCl_2 гідролізується за катіоном:





$$K_{(I)\Gamma} = \frac{[\text{FeOH}^+][\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{2+}]}; \quad K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{II})\text{Fe}(\text{OH})_2}} = \frac{10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-4}} = 0,77 \cdot 10^{-10}.$$

$$K_{\Gamma} = c \cdot h^2; \quad h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{c}} = \sqrt{\frac{0,77 \cdot 10^{-10}}{0,01}} = 0,88 \cdot 10^{-4}; \quad h = 0,0088 \%.$$

$$[\text{H}^+] = h \cdot c = 0,88 \cdot 10^{-4} \cdot 0,01 = 0,88 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3;$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(0,88 \cdot 10^{-6}) = 6,05.$$

Для посилення гідролізу необхідно: підвищити температуру; розбавити розчин; зв'язати йони Гідрогену, що утворилися за рахунок гідролізу (додати в розчин луг або сіль, яка утворює лужну реакцію середовища при гідролізі, наприклад, Na_2CO_3). Для послаблення гідролізу необхідно: знизити температуру; збільшити концентрацію солі в розчині; додати в розчин кислоту або сіль, яка гідролізується з утворенням кислої реакції середовища, наприклад, NH_4Cl .

Завдання для самостійного розв'язання

91. Водневий показник розчину сульфатної кислоти дорівнює 2. Визначте масу сульфатної кислоти в 200 см^3 цього розчину, враховуючи, що ступінь дисоціації електроліту 100 %. *Відповідь:* 0,098 г.

92. Водневий показник розчину кальцій гідроксиду дорівнює 10. Визначте масу кальцій гідроксиду в 100 см^3 цього розчину, враховуючи, що ступінь дисоціації електроліту 100 %. *Відповідь:* $2 \cdot 10^{-5}$ г.

93. Водневий показник розчину оцтової кислоти дорівнює 3. Визначте масу оцтової кислоти в 200 см^3 цього розчину, враховуючи, що ступінь дисоціації електроліту 0,013. *Відповідь:* 0,92 г.

94. Масова концентрація натрій гідроксиду 4 г/дм^3 . Визначте pH розчину, враховуючи, що ступінь дисоціації електроліту 100 %. Визначте також pH розчинів, які будуть одержані при розведенні цього розчину в 10 і 100 разів. *Відповідь:* 13; 12; 11.

95. Яку масу натрій гідроксиду необхідно взяти для приготування 300 см³ розчину з молярною концентрацією $c(\text{NaOH})=0,01$ моль/дм³? У скільки разів необхідно розбавити цей розчин, щоб одержати розчин з $\text{pH} = 11$?

Відповідь: 0,12 г; у 10 разів.

96. Напишіть молекулярні й іонно-молекулярні рівняння реакції гідролізу натрій карбонату. Розрахуйте ступінь гідролізу і pH 0,1 М розчину цієї солі за умови, що гідроліз відбувається тільки за першим ступенем. Яким чином можна посилити гідроліз цієї солі?

97. Напишіть молекулярні й іонно-молекулярні рівняння реакції гідролізу хлориду ферум (III) хлориду. Розрахуйте ступінь гідролізу і pH 0,1 М розчину цієї солі за умови, що гідроліз відбувається тільки за першим ступенем. Яким чином можна послабити гідроліз цієї солі?

98. Напишіть молекулярні й іонно-молекулярні рівняння реакції гідролізу Na_2SiO_3 . Розрахуйте константу гідролізу і pH 0,001 М розчину цієї солі за умови, що гідроліз відбувається тільки за першим ступенем. Яким чином можна посилити гідроліз цієї солі?

99. Напишіть молекулярні й іонно-молекулярні рівняння реакції гідролізу алюміній хлориду. Розрахуйте ступінь гідролізу і pH 0,1 М розчину цієї солі за умови, що гідроліз відбувається тільки за першим ступенем. Як зміниться ступінь гідролізу, якщо до розчину додати кислоту?

100. Визначте pH промислових стоків, що утворюються при змішуванні добових стоків двох цехів. Скид одного з них становить 40 м³/год натрій гідроксиду з концентрацією 0,07 г/дм³. Скид іншого цеху – 10 м³/год при концентрації сульфатної кислоти 0,09 г/дм³. *Відповідь:* 11,01

101. Напишіть молекулярні й іонно-молекулярні рівняння реакції гідролізу алюміній хлориду. Розрахуйте вихідну концентрацію солі в розчині й pH розчину, якщо ступінь гідролізу за першою стадією дорівнює $2,68 \cdot 10^{-2}$.

102. Напишіть молекулярні й іонно-молекулярні рівняння реакції гідролізу хром(III) хлориду. Розрахуйте ступінь гідролізу і pH 0,1 М розчину цієї солі за умови, що гідроліз відбувається тільки за першим ступенем. Яким чином можна послабити гідроліз цієї солі?

103. Напишіть молекулярні й іонно-молекулярні рівняння реакції гідролізу ферум(ІІІ) хлориду й алюміній хлориду. Розрахуйте рН для 0,1 М розчинів. Яка з двох солей найбільш агресивна по відношенню до металів?

104. Напишіть молекулярні й іонно-молекулярні рівняння реакції гідролізу натрій сульфату. Розрахуйте рН 0,001 М розчину цієї солі за умови, що гідроліз відбувається тільки за першим ступенем. Як зміниться ступінь гідролізу при додаванні в розчин солі гідроксиду натрію?

105. Напишіть молекулярні й іонно-молекулярні рівняння реакції гідролізу KCN. Розрахуйте ступінь гідролізу і рН 0,1 М розчину цієї солі. Укажіть умови зміщення рівноваги в бік утворення кінцевих продуктів.

106. Напишіть молекулярні й іонно-молекулярні рівняння реакції гідролізу солей CuCl_2 і NH_4NO_3 . Яка з двох солей має більший ступінь гідролізу? У скільки разів значення рН розчину однієї солі більше або менше значення рН розчину другої солі?

107. Чому розчин NaHCO_3 має слабо-лужну, а розчин NaHSO_3 – слабо-кислу реакцію? Відповідь ілюструйте рівняннями реакції гідролізу й дисоціації солей. Наведіть розрахунки рН в 0,01 М розчинах відповідних солей.

108. Розчин NaH_2PO_4 має слабо-кислу, а розчин Na_3PO_4 – сильно-лужну реакцію. Поясніть цей факт за допомогою відповідних іонно-молекулярних рівнянь і розрахунку рН розчинів відповідних солей для концентрації 0,001 моль/дм³.

109. Напишіть молекулярні й іонно-молекулярні рівняння реакції гідролізу натрій силікату. Розрахуйте ступінь гідролізу і рН 0,001 М розчину цієї солі за умови, що гідроліз відбувається тільки за першим ступенем.

110. Напишіть молекулярні й іонно-молекулярні рівняння реакції гідролізу калій нітриту. Розрахуйте ступінь гідролізу і рН в 0,1 М і 0,001 М розчинах цієї солі. Як впливає розбавлення на ступінь гідролізу?

111. Напишіть молекулярні й іонно-молекулярні рівняння реакції гідролізу NaClO . Розрахуйте ступінь гідролізу і рН 0,1 М розчину цієї солі. Яким чином можна посилити гідроліз цієї солі?

112. Чому розчин NaHS має слабо-лужну, а розчин NaHSO_3 – слабо-кислу реакцію? Відповідь ілюструйте рівняннями реакції гідролізу й дисоціації солей. Наведіть розрахунки рН в 0,01 М розчинах відповідних солей.

113. Як зміниться ступінь гідролізу і рН розчину Na_2CO_3 при його розбавленні від 0,1 М до 0,001 М? Наведіть рівняння гідролізу солі. Розрахунки представити для гідролізу за першим ступенем.

114. Напишіть молекулярні й іонно-молекулярні рівняння реакцій, що відбуваються при освітленні води, яка містить натрій гідрогенкарбонат, коагулянт FeCl_3 .

115. До розчину Na_2CO_3 додали наступні речовини: HCl , NaOH , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, K_2S . В яких випадках гідроліз натрій карбонату посилиться? Чому? Складіть відповідні рівняння реакцій.

116. Напишіть молекулярні й іонно-молекулярні рівняння реакції спільного гідролізу, який відбувається при змішуванні розчинів солей K_2S і CrCl_3 .

117. При змішуванні розчинів FeCl_3 і Na_2CO_3 кожна із узятих солей гідролізується необоротно до кінця з утворенням відповідних основи і кислоти. Напишіть молекулярні й іонно-молекулярні рівняння спільного гідролізу цих солей.

118. Яка з двох солей за рівних умов більшою мірою піддається гідролізу: NaCN чи NaClO ? Чому? Складіть іонно-молекулярні й молекулярні рівняння гідролізу цих солей.

119. Яка з двох солей за рівних умов більшою мірою піддається гідролізу: MgCl_2 чи ZnCl_2 ? Чому? Складіть іонно-молекулярні і молекулярні рівняння гідролізу цих солей.

120. Розрахувати рН стічної води після змішування добових лужних стоків з концентрацією калій гідроксиду $0,08 \text{ г/дм}^3$ при скиді $15 \text{ м}^3/\text{год}$ та кислих стоків з концентрацією сульфатної кислоти $0,025 \text{ г/л}$ при скиді $8 \text{ м}^3/\text{год}$.
Відповідь: 10,54

Тема 3 Дисперсні системи. Класифікація дисперсних систем. Способи одержання колоїдних систем. Будова міцел гідрозолів

Із класифікації колоїдних систем за розміром частинок випливає, що колоїдні розчини займають проміжне становище між молекулярними та грубодисперсними системами. Цим і визначають два можливі методи одержання колоїдних розчинів: метод конденсації та метод диспергування.

Метод конденсації полягає в укрупненні частинок у процесі агрегації молекул або йонів. Конденсація може відбуватися як фізичний, або хімічний процес. В обох цих випадках у гомогенному середовищі утворюється нова фаза, яка має колоїдну дисперсність. Спільною умовою утворення нової фази є стан пересичення розчину або пари. При виникненні місцевих пересичень у розчині утворюються агрегати із декількох молекул, які і стають зародками нової фази.

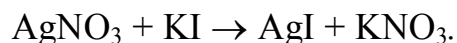
У випадку хімічної конденсації нова фаза виникає під час хімічної реакції, яка призводить до утворення нерозчинних у даному середовищі речовин. Це можуть бути реакції відновлення, окислення, обміну, гідролізу. При цьому колоїдний розчин може бути отриманий тільки за умови, що швидкість утворення зародків набагато більша швидкості їх росту.

Для різних хімічних реакцій, які використовують при одержанні золів, оптимальні умови утворення і росту зародків підбирають дослідним шляхом. Як правило, вискодисперсні золі отримують внесенням до розведеного розчину одного із реактивів невеликої кількості концентрованого розчину іншого реактиву під час інтенсивного перемішування. За такою методикою утворені зародки твердої фази швидко зупиняють зростання через те, що кількість речовини у розбавленому розчині скоро вичерпується.

Відповідно до загальноприйнятої міцелярної теорії будови колоїдних розчинів золь складається з двох частин: міцел (дисперсної фази) та інтерміцелярної рідини (дисперсійного середовища).

Міцела – це структурна колоїдна одиниця, тобто частинка дисперсної фази, обгорнута подвійним електричним шаром (ПЕШ). *Інтерміцелярна рідина* – це дисперсійне середовище, яке розподіляє міцели, в якому розчинені електроліти, неелектроліти, ПАР, що стабілізують колоїдну систему.

Розглянемо будову міцели йодиду срібла, якщо золь утворюється за реакцією:

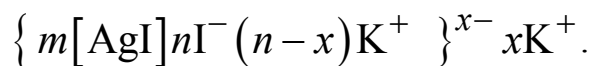


Основою колоїдної частинки є електронеутральний *агрегат*, що складається з декількох сотень або тисяч атомів, являє собою мікрочастинки важкорозчинної сполуки (в нашому випадку m пар йонів Ag^+ і I^-). На рисунку 3.1 схематично зображена міцела AgI .

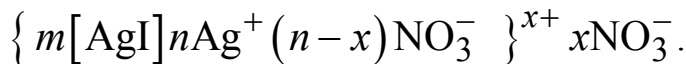
Така система може існувати тільки в присутності стабілізатора, що здатний підтримувати початковий ступінь дисперсності. Стабілізатором може бути електроліт, в якому міститься іон, що спроможний до вибіркової адсорбції на поверхні даної твердої фази. Вибіркова адсорбція відбувається відповідно до *правила Панета-Фаянса*: це йони, які входять до складу кристалічної ґратки або ізоморфні їм. Отже, для утворення золу йодиду срібла стабілізатором може бути як AgNO_3 , так і KI .

Якщо реакція відбуватиметься в надлишку KI , то на поверхні агрегата будуть адсорбуватися йони I^- , їх кількість n . Йони йодиду є потенціалвизначальними (ПВІ), визначають потенціал і заряд поверхні. Агрегат разом з ПВІ називають *ядром* колоїдної частинки. Під дією електростатичних сил до ядра притягується n йонів протилежного знака – протиіони, які компенсують заряд ядра. У даному випадку цю роль виконують йони K^+ . Частина протиіонів ($n - x$), які найближче розташовані до ядра, перебувають у шарі рідини і створюють адсорбційний шар або шар Штерна. На ці йони діють не тільки електростатичні, а й ван-дер-ваальсові сили ядра. Ядро разом з адсорбційним шаром протиіонів називають *гранулою* (або колоїдною частинкою). Решта x протиіонів, які нейтралізують заряд поверхні та які слабкіше зв'язані з ядром (тільки електростатичними силами), розташовуються під впливом теплового руху в рідкій фазі дифузно. Тому цей шар називають дифузним. Гранула разом з дифузною частиною ПЕШ і називається *міцелою*. Числа m , n та x можуть змінюватися в широких межах і залежно від умов одержання та очистки золів. Зазвичай $m \gg n$. Міцели золів завжди електронеутральні.

Структуру міцели можна зобразити схематично або записати формулою



Якщо золь AgI одержано в умовах надлишку AgNO_3 , то формула міцели набуває вигляду:



←-----→ агрегат

←-----→ ядро

←-----→ частинка (гранула)

←-----→ міцела

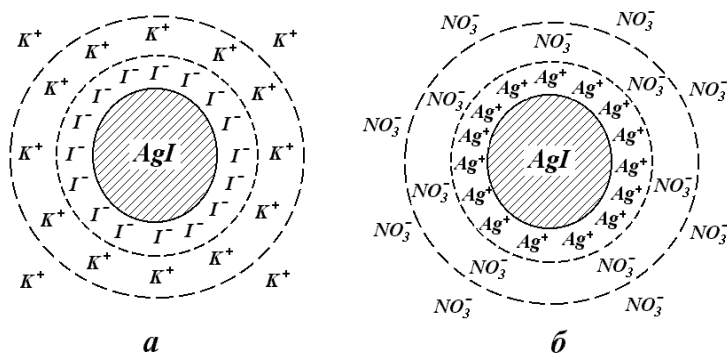
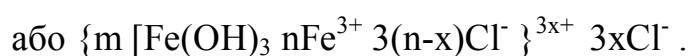


Рисунок 3.1 – Схема будови колоїдної міцели золью аргентум йодиду:

а – при надлишку KI; б – при надлишку AgNO_3

Приклади розв'язання задач

Задача 1. Напишіть формулу міцели ферум(III)гідроксиду, за умови, що гідрозоль одержаний гідролізом FeCl_3 .



Задача 2. Золь аргентум хлориду був одержаний додаванням 15 см^3 водного розчину калій хлориду з концентрацією $0,025 \text{ моль/дм}^3$ до 85 см^3

водного розчину аргентум нітрату з концентрацією $0,005 \text{ моль/дм}^3$. Напишіть формулу міцели.

Розв'язання. Визначаємо реагент, що знаходиться в надлишку:

$$n(\text{KCl}) = c(\text{KCl}) \cdot V = 0,025 \cdot 0,015 = 3,75 \cdot 10^{-4} \text{ моль},$$

$$n(\text{AgNO}_3) = c(\text{AgNO}_3) \cdot V = 0,005 \cdot 0,085 = 4,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль},$$

$$n(\text{AgNO}_3) > n(\text{KCl}).$$

У розчині є надлишок аргентум нітрату, тому потенціалвизначальними йонами будуть іони Ag^+ . Формула міцели має вигляд:

$$\left\{ m[\text{AgCl}] n \text{Ag}^+ (n-x) \text{NO}_3^- \right\}^{x+} x \text{NO}_3^-.$$

←-----→ агрегат

←-----→ ядро

←-----→ частинка (гранула)

←-----→ міцела

Частинка, або гранула, заряджена позитивно.

Завдання для самостійного розв'язання

121. Золь кальцій сульфату був отриманий при змішуванні $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ розчину CaCl_2 з молярною концентрацією еквівалента $0,05 \text{ кмоль/м}^3$ з 2 % розчином H_2SO_4 об'ємом $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ і густиною 1012 кг/м^3 . Напишіть формулу міцели. Як будуть переміщуватися заряджені частинки в електричному полі?

122. Який об'єм 2 % розчину натрій гідроксиду ($\rho = 1021 \text{ кг/м}^3$) необхідно додати до $2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ розчину FeCl_3 , молярна концентрація еквівалента якого дорівнює $0,1 \text{ кмоль/м}^3$, щоб отримати негативно заряджені частинки? Напишіть формулу міцели.

123. Золь отримали при змішуванні розчинів BaCl_2 ($V=1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$; $c = 0,0001 \text{ кмоль/м}^3$) і H_2SO_4 ($V = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$; $c = 0,001 \text{ кмоль/м}^3$). Напишіть формулу міцели.

124. Який об'єм $5 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м³ розчину AgNO₃ необхідно додати до $2 \cdot 10^{-5}$ м³ розчину KJ, концентрація якого становить 0,015 кмоль/м³, щоб отримати золь з позитивно зарядженими частинками? Напишіть формулу міцели.

125. Який об'єм розчину FeCl₃, молярна концентрація якого 0,001 моль/л, необхідно додати до $3 \cdot 10^{-5}$ м³ розчину AgNO₃ концентрації $2 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м³, щоб частинки золю в електричному полі рухались до аноду? Напишіть формулу міцели.

126. Напишіть формулу міцели золю, який отримали при змішуванні $1,2 \cdot 10^{-5}$ м³ розчину KJ молярної концентрації 0,0025 кмоль/м³ і $3,5 \cdot 10^{-5}$ м³ розчину Pb(NO₃)₂ молярної концентрації $1,5 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м³.

127. Золь берлінської лазурі був отриманий при додаванні до 100 см³ 0,005 моль/дм³ розчину K₄[Fe(CN)₆] 0,5 см³ 0,1 моль/дм³ розчину ферум (III) хлориду. Напишіть формулу міцели. Який заряд мають частинки золю? Яким методом можна визначити цей заряд?

128. Золь аргентум хлориду був отриманий змішуванням рівних об'ємів розчинів калій хлориду з концентрацією 0,0095 моль/дм³ і аргентум нітрату з концентрацією 0,012 моль/дм³. Напишіть формулу міцели. Який заряд мають частинки золю?

129. Запишіть формулу міцели золю, який був отриманий при додаванні 1,5 см³ 0,05 моль/дм³ розчину кобальт(II) нітрату до 25 см³ 0,003 моль/дм³ розчину K₄[Fe(CN)₆].

130. Який об'єм розчину аргентум нітрату з концентрацією 0,005 моль/дм³ потрібно додати до 25 см³ розчину натрій броміду з концентрацією 0,016 моль/дм³, щоб одержати золь з негативно зарядженими частинками? Напишіть формулу міцели золю.

131. Золь арсен(III) сульфїду добувають як результат взаємодії As₂O₃ і H₂S. Який метод одержання колоїдних розчинів демонструє цей дослід? Запишіть можливі формули міцели золю.

132. Золь барій сульфату отриманий змішуванням рівних об'ємів розчинів барій нітрату і сульфатної кислоти. Напишіть формулу міцели. Чи однакові вихідні концентрації електролітів, якщо в електричному полі гранула рухається до аноду?

133. Однією з причин помутніння сірководневої води при стоянні на повітрі є утворення гідрозолу сірки. Запишіть рівняння хімічної реакції, що відбувається в цих умовах, а також найбільш ймовірну формулу міцели. До якого методу відноситься утворення цього золю?

134. Золь AgI отриманий при додаванні 8 см^3 водного розчину KI концентрації $0,05 \text{ моль/дм}^3$ до 10 см^3 водного розчину AgNO_3 концентрації $0,02 \text{ моль/дм}^3$. Напишіть формулу міцели золю, що утворився. Який заряд мають частинки золю?

135. Золь ферум(III) гідроксиду отримано при додаванні до 85 см^3 кип'ячої дистильованої води 15 см^3 2 % розчину ферум(III) хлориду. Напишіть формулу міцели золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$, враховуючи, що при утворенні частинок ферум(III) гідроксиду в розчині присутні такі йони: Fe^{+3} , Cl^- . Як заряджені частинки золю?

136. Напишіть формулу міцели золю, що утворився при взаємодії барій хлориду з деяким надлишком натрій сульфату. До якого електроду повинні рухатися частинки барій сульфату?

Тема 4 Природні води. Природні води як багатокомпонентні дисперсні системи. Неорганічні та органічні домішки природних вод. Класифікація природних вод і їх домішок. Основні показники якості води. Методи очищення природних і стічних вод

Твердість води і методи її усунення

Поняття твердості води переважно визначають вмістом катіонів кальцію (Ca^{2+}) і магнію (Mg^{2+}), хоча всі двовалентні катіони тією чи іншою мірою впливають на твердість води. Оскільки їх «внесок» у твердість мізерний, Стандарт подає таке поняття: твердістю води називають сукупність властивостей, що зумовлені концентрацією в ній лужно-земельних елементів, переважно йонів кальцію (Ca^{2+}) і магнію (Mg^{2+}).

Розрізняють карбонатну, некарбонатну, кальцієву, магнієву та загальну твердість.

Карбонатна твердість (T_K) зумовлена наявністю у воді гідрокарбонатів кальцію $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, магнію $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, заліза $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. Її ще називають тимчасовою, тому що карбонатної твердості води можна позбутися способом кип'ятіння.

Некарбонатна твердість (T_{HK}) зумовлена наявністю кальцієвих та магнієвих солей сильних кислот (CaCl_2 , MgCl_2 , CaSO_4 , MgSO_4). Її ще називають постійною твердістю.

Кальцієва твердість (T_{Ca}) зумовлена наявністю солей кальцію.

Магнієва твердість (T_{Mg}) зумовлена наявністю солей магнію.

Загальна твердість ($T_{заг}$) – це сума кальцієвої і магнієвої твердості:

$$T_{заг} = T_{Ca} + T_{Mg}, \quad \text{або} \quad T_{заг} = T_K + T_{HK}$$

Кількісно твердість води визначають сумою молярних концентрацій еквівалентів іонів кальцію і магнію. Одиниця виміру твердості води – мілімоль на літр (ммоль/л):

$$T = \left[\frac{n \left(\frac{1}{z} \cdot \text{Ca}^{2+} \right)}{V(\text{H}_2\text{O})} + \frac{n \left(\frac{1}{z} \cdot \text{Mg}^{2+} \right)}{V(\text{H}_2\text{O})} \right] \cdot 1000 (\text{ммоль/дм}^3),$$

або

$$T = \left[\frac{m(\text{X})}{M \left(\frac{1}{z} \text{X} \right) \cdot V(\text{H}_2\text{O})} \right] \cdot 1000 (\text{ммоль/дм}^3),$$

де $n \left(\frac{1}{z} \cdot \text{Ca}^{2+} \right)$, $n \left(\frac{1}{z} \cdot \text{Mg}^{2+} \right)$ – кількість речовини еквівалента йонів кальцію або

магнію (або їх солей), моль;

$m(\text{X})$ – маса йонів кальцію або магнію (або їх солей), г;

$M \left(\frac{1}{z} \text{X} \right)$ – молярна маса еквівалента йонів кальцію або магнію (або їх

солей), г/моль;

$V(\text{H}_2\text{O})$ – об'єм води, дм³.

Для пом'якшення води використовують різні методи, основними з яких є термічний, реагентний і іонообмінний.

Термічне пом'якшення засноване на нагріванні води, її дистиляції або виморожуванні.

Реагентне пом'якшення води об'єднує методи, суть яких полягає у зв'язуванні йонів Ca^{2+} і Mg^{2+} реагентами у нерозчинні речовини, що легко видаляються із води.

Іонний обмін заснований на фільтруванні води крізь спеціальні матеріали (іоніти), які обмінюють іони Na^+ і H^+ , що входять до їх складу, на іони Ca^{2+} і Mg^{2+} , які містяться у воді.

Твердість води виражають сумою міліеквівалентів йонів Ca^{2+} і Mg^{2+} , що містяться в 1 дм³ води (мекв/дм³). Один міліеквівалент твердості відповідає змісту 20,04 мг/дм³ Ca^{2+} або 12,16 мг/дм³ Mg^{2+} .

Приклади розв'язання задач

Задача 1. Обчисліть твердість води, якщо 500 дм³ її містять 202,5 г Ca(HCO₃)₂.

$$\text{Розв'язання. } T = \left[\frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V(\text{H}_2\text{O})} \right] \cdot 1000 \text{ (ммоль/дм}^3\text{)},$$

$$m(X) = m(\text{Ca(HCO}_3)_2) = 202,5 \text{ г},$$

$$M\left(\frac{1}{z}X\right) = M\left(\frac{1}{2} \cdot \text{Ca(HCO}_3)_2\right) = \frac{1}{2} \cdot 162 = 81 \text{ г / моль}, \quad V(\text{H}_2\text{O}) = 500 \text{ дм}^3,$$

$$T = \frac{202,5}{81 \cdot 500} \cdot 1000 = 5 \text{ ммоль / дм}^3.$$

Задача 2. Скільки грамів CaSO₄ міститься в 1 м³ води, якщо твердість, яка зумовлена присутністю цієї солі, дорівнює 4 ммоль/дм³?

$$\text{Розв'язання. } T = \left[\frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V(\text{H}_2\text{O})} \right] \cdot 1000 \text{ (ммоль/дм}^3\text{)};$$

$$m(\text{CaSO}_4) = \frac{T \cdot M\left(\frac{1}{z}\text{CaSO}_4\right) \cdot V(\text{H}_2\text{O})}{1000} = \frac{4 \cdot \left(136,14 \cdot \frac{1}{2}\right) \cdot 1000}{1000} = 272,28 \text{ г}.$$

Задача 3. Яку масу соди треба додати до 500 дм³ води, щоб усунути її твердість, яка дорівнює 5 ммоль/дм³?

Розв'язання. У 500 дм³ води міститься 500 · 5 = 2500 ммоль солей, що обумовлюють твердість води. Для усунення твердості слід додати таку ж кількість ммоль еквівалентів соди.

$$M\left(\frac{1}{z}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) = \frac{1}{2} \cdot 106 = 53 \text{ г / моль}, \quad m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2500 \cdot 53 = 132500 \text{ мг} = 132,5 \text{ г}.$$

Задача 4. Обчисліть карбонатну твердість води, якщо на титрування 100 см³ цієї води, що містить гідрокарбонат кальцію, знадобилося 6,25 см³ 0,08 н. розчину HCl.

$$\text{Розв'язання. } T = \frac{n\left(\frac{1}{z}X\right)}{V(\text{H}_2\text{O})} \cdot 1000 \text{ ммоль/дм}^3,$$

де $n\left(\frac{1}{z}X\right)$ – кількість речовини еквівалента солі (моль), яка обумовлює твердість води. У даному прикладі кількість еквівалентів гідрокарбонату кальцію дорівнює кількості еквівалентів HCl, яка знадобилася на титрування води: $n\left(\frac{1}{2} \cdot \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2\right) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$ (моль). Тому

$$T = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{H}_2\text{O})} \cdot 1000 \text{ ммоль/дм}^3,$$

$$T = \frac{0,08 \cdot 6,25}{100} \cdot 1000 = 5 \text{ ммоль/дм}^3.$$

Завдання для самостійного розв'язання

137. Яку масу Na_3PO_4 необхідно додати до 100 дм^3 води, щоб усунути її карбонатну твердість, яка дорівнює $4,5 \text{ ммоль/дм}^3$? *Відповідь:* 24,6 г.

138. Які солі обумовлюють твердість природної води? Яку твердість називають карбонатною, некарбонатною? Як можна усунути карбонатну, некарбонатну твердість? Напишіть рівняння відповідних реакцій. Чому дорівнює твердість води, в 50 дм^3 якої міститься 8,325 г кальцій гідрогенкарбонату? *Відповідь:* 3 ммоль/дм^3 .

139. Обчисліть карбонатну твердість води, якщо для реакції з кальцій гідрогенкарбонатом, що містяться в 200 см^3 води, потрібно $13 \text{ см}^3 0,1 \text{ н}$ розчину HCl. *Відповідь:* $6,5 \text{ ммоль/дм}^3$.

140. В 1 дм^3 води міститься 36,47 мг йонів магнію й 50,1 мг йонів кальцію. Чому дорівнює твердість цієї води? *Відповідь:* $5,5 \text{ ммоль/дм}^3$.

141. Яку масу натрій карбонату необхідно додати до 500 дм^3 води, щоб усунути її карбонатну твердість, яка дорівнює 4 ммоль/дм^3 ? *Відповідь:* 106 г.

142. Вода, яка містить тільки магній сульфат, має твердість 7 ммоль/дм^3 . Яка маса магній сульфату міститься в 300 дм^3 цієї води? *Відповідь:* 126,3 г.

143. Розрахуйте твердість води, за умови, що в 500 дм^3 її міститься 73 г магній сульфату і 62,7 г кальцій гідрогенкарбонату. *Відповідь:* $3,9 \text{ ммоль/дм}^3$.

144. В 300 дм^3 води міститься 15 г магній хлориду. Чому дорівнює твердість цієї води? *Відповідь* : $1,05 \text{ ммоль/дм}^3$.

145. Твердість води, що містить тільки кальцій гідрогенкарбонат, дорівнює 5 ммоль/дм^3 . Який об'єм $0,1 \text{ н}$ розчину HCl потрібен для реакції з кальцій гідрогенкарбонатом, який міститься в 50 см^3 цієї води?

Відповідь: $2,5 \text{ см}^3$.

146. В 1 м^3 води міститься 120 г магній сульфату і 162 г кальцій гідрогенкарбонату. Чому дорівнює твердість цієї води? *Відповідь*: 4 ммоль/дм^3 .

147. Вода, яка містить тільки магній гідрогенкарбонат, має твердість $3,5 \text{ ммоль/дм}^3$. Яка маса магній гідрогенкарбонату міститься в 200 дм^3 цієї води? *Відповідь*: 51,1 г.

148. До 1 м^3 жорсткої води додали 132,5 г натрій карбонату. Наскільки знизилася твердість? *Відповідь*: на 2 ммоль/дм^3 .

149. Чому дорівнює твердість води, якщо для її усунення до 100 дм^3 води знадобилося додати 40,8 г натрій карбонату? *Відповідь*: $7,7 \text{ ммоль/дм}^3$.

150. Яка маса CaCl_2 міститься в 500 дм^3 води, якщо твердість, що обумовлена цією сіллю, дорівнює 6 ммоль/дм^3 ? *Відповідь*: 166,5 г.

151. Вода, яка містить тільки кальцій гідрогенкарбонат, має твердість 9 ммоль/дм^3 . Яка маса кальцій гідрогенкарбонату міститься в 500 дм^3 води?

Відповідь: 364,5 г.

152. Яку масу Ca(OH)_2 необхідно додати до 5 дм^3 води, щоб усунути її твердість, яка дорівнює 6 ммоль/дм^3 ? *Відповідь*: 1,11 г.

153. Яку масу натрій карбонату необхідно додати до $0,1 \text{ м}^3$ води, щоб усунути твердість, яка дорівнює 4 ммоль/дм^3 ? *Відповідь*: 21,2 г.

154. До 10 дм^3 жорсткої води додали 1,5 г кальцій гідроксиду. Наскільки знизилася карбонатна твердість? *Відповідь*: на 4 ммоль/дм^3 .

155. Чому дорівнює карбонатна твердість води, якщо в 1 дм^3 її міститься 0,292 г магній гідрогенкарбонату і 0,2025 г кальцій гідрогенкарбонату?

Відповідь: $6,5 \text{ ммоль/дм}^3$.

156. Яку масу кальцій гідроксиду необхідно додати до 200 дм^3 води, щоб усунути твердість, яка дорівнює $4,5 \text{ ммоль/дм}^3$? *Відповідь:* 33,3 г.

157. На титрування 100 см^3 природної води витрачено 8 см^3 $0,1 \text{ н}$ розчину трилону Б і 3 см^3 $0,1 \text{ н}$ розчину HCl . Розрахуйте загальну й тимчасову твердість води. Який реагент і в якій кількості (за масою) необхідно додати до 100 дм^3 даної води для усунення її карбонатної твердості?

Відповідь: 8 ммоль/дм^3 ; 3 ммоль/дм^3 ; 11,1 г.

158. При термічній обробці 5 дм^3 води утворився осад кальцій карбонату масою 2г. Визначте тимчасову твердість води і розрахуйте масу вапна, яка потрібна для її усунення. Напишіть рівняння реакцій, що полягають в основі термічного і вапняного методів пом'якшення води. *Відповідь:* 8 ммоль/дм^3 ; 1,48 г.

159. Визначте кількість 70 % вапна, яке необхідне для пом'якшення 10 дм^3 води з тимчасовою твердістю $6,3 \text{ ммоль/дм}^3$. Наведіть рівняння відповідних хімічних реакцій. *Відповідь:* 3,3 г.

160. Скільки кальцію (г) міститься в 5 дм^3 води, якщо її твердість по кальцію дорівнює $5,2 \text{ ммоль/дм}^3$? Розрахуйте кількість соди, що необхідна для пом'якшення води. Напишіть відповідні рівняння хімічних реакцій.

Відповідь: 1,71 г; 1,38 г.

161. Визначте загальну твердість води, якщо для пом'якшення 4 м^3 її витрачено 1,378 кг товарної соди з вмістом Na_2CO_3 95 %. Залишкова твердість води дорівнює $0,5 \text{ ммоль/дм}^3$. Напишіть рівняння хімічних реакцій, які лежать в основі пом'якшення води содою. *Відповідь:* $6,7 \text{ ммоль/дм}^3$.

162. Аналізом встановлено, що в 250 см^3 досліджуваної води міститься 20 мг йонів кальцію, 12 мг йонів магнію, 5 мг йонів натрію і 86,47 мг гідрогенкарбонат-іонів. Визначте загальну і тимчасову твердість, розрахуйте масу вапна, яка потрібна для пом'якшення 5 м^3 води.

Відповідь: 8 ммоль/дм^3 ; $5,7 \text{ ммоль/дм}^3$; 1,054 кг.

163. Розчинність CaSO_4 у воді за звичайних умов становить 0,202 г на 100 г розчинника. Густина насиченого розчину сульфату кальцію 1 г/см³. Визначте твердість насиченого водного розчину CaSO_4 .

Відповідь: 29,7 ммоль/дм³.

164. В 1 м³ води міститься кальцій хлорид, магній хлорид і магній гідрогенкарбонат в кількостях 111 г; 71,25 г; 146 г відповідно. Розрахуйте загальну, тимчасову і постійну твердість води.

Відповідь: 5,5 ммоль/дм³; 2 ммоль/дм³; 3,5 ммоль/дм³.

165. Твердість деякого зразка води обумовлюється тільки ферум(II) гідрогенкарбонатом. При кип'ятінні 0,25 дм³ води в осад випадає 4 мг FeCO_3 . Чому дорівнює твердість води? *Відповідь:* 0,28 ммоль/дм³.

166. На титрування 0,05 дм³ л зразка води витрачено $4,8 \cdot 10^{-3}$ дм³ 0,1 н HCl. Чому дорівнює карбонатна твердість води? *Відповідь:* 9,6 ммоль/дм³.

Тема 5 Адсорбція в очищенні води

Хімічні та фізико-хімічні процеси. Поверхневі явища. Поверхневий натяг. Поверхнево-активні речовини (ПАР). Адсорбція в очищенні води: молекулярна адсорбція, основні поняття та визначення; адсорбенти; ізотерма адсорбції. Адсорбція на твердих адсорбентах як метод очищення води від розчинених органічних домішок

Термін *адсорбція* було введено для позначення поглинання речовини поверхнею (по лат. sorbeo – «поглинаю», ad – «на»).

Адсорбцією називають зміну концентрації компонента в поверхневому шарі у порівнянні з об'ємною фазою, яка віднесена до одиниці площі поверхні. Або адсорбція – це самодовільний процес перерозподілу компонентів системи між поверхневим шаром та об'ємною фазою. Це процес концентрування або накопичення газуватої чи розчиненої речовини на межі розділу фаз. При перерозподілі компонентів в поверхневий шар переважно переходить той компонент, який сильніше зменшує поверхневий або міжфазний натяг (σ).

У загальному випадку адсорбція може проходити не тільки завдяки прагненню поверхневої енергії до зменшення. Вона може бути результатом хімічної взаємодії компонента з поверхнею речовини (хемосорбція) і тоді поверхнева енергія може навіть зростати на фоні зменшення енергії всієї системи.

Термін «адсорбція» об'єднує дуже широке коло явищ, що мають місце при наявності поверхні розподілу між фазами. Найбільш практичне значення має адсорбція поверхнево-активних речовин і адсорбція домішок з газу або рідини спеціальними високоефективними адсорбентами. В якості адсорбентів можуть бути використані різноманітні матеріали з високою питомою поверхнею: пористий вуглець (найбільш поширена форма – активоване вугілля), силікагелі, цеоліти, а також деякі інші групи природних мінералів і синтетичних речовин. Адсорбція є одним з методів фізико-хімічного очищення стічних вод від домішок забруднюючих речовин.

Сорбційні методи полягають у виділенні органічних і неорганічних забруднень на природних або синтетичних сорбентах, а також у використанні іонселективних матеріалів.

Речовину, на поверхні якої проходить адсорбція, називають *адсорбентом*. Адсорбент може бути твердим або рідким.

Речовину, що адсорбується на поверхні твердого або рідкого тіла, називають *адсорбтивом*, адсорбовану речовину – *адсорбатом*.

Таким чином, адсорбтив адсорбується на поверхні адсорбенту.

Якщо концентрація компонента в поверхневому шарі збільшується в порівнянні з об'ємною фазою, то говорять про його позитивну адсорбцію (поверхневоактивні речовини – ПАР), якщо ж концентрація компонента в поверхневому шарі зменшується в порівнянні з об'ємною фазою, то мова йде про негативну адсорбцію (поверхневоінергійні речовини – ПІР).

Зворотний процес переходу речовини з поверхневого шару в об'ємну фазу називають *десорбцією*.

У залежності від агрегатного стану суміжних фаз розрізняють :

- адсорбцію газів на твердих адсорбентах;
- адсорбцію розчинних речовин на межах «тверде тіло–рідина» і «рідина–рідина»;
- адсорбцію на межі «рідина–газ».

Кількісно адсорбція може бути визначена за допомогою таких величин:

1) адсорбція « a » – це кількість адсорбату в об'ємі адсорбційного шару, віднесена до одиниці маси адсорбенту, (моль/г);

2) адсорбція « a » – це кількість адсорбованої речовини на одиниці поверхні адсорбенту, (моль/м²);

3) адсорбція Гіббса « Γ » – це надлишок кількості моль адсорбату в об'ємі поверхневого шару площею 1м² порівняно з кількістю його моль у тому самому об'ємі за умов, що біля міжфазної межі не відбувалося зміни концентрації (моль/м²).

Так як поверхня твердого адсорбенту пориста і величина площі поверхні, як правило, не відома, адсорбцію на твердих адсорбентах зазвичай відносять не до одиниці площі, а до одиниці маси адсорбенту (моль/г).

Відповідно до II закону термодинаміки компонент буде адсорбуватися на межі фаз, якщо результатом адсорбції буде зменшення вільної поверхневої енергії Гіббса ($G_s = \sigma \cdot s$), тобто, якщо буде зменшуватися поверхневий натяг (при незмінній площі поверхні розділу фаз).

Кількісна залежність між величиною адсорбції Γ , концентрації речовини в розчині C і зменшенням поверхневого натягу виражається рівнянням Гіббса:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}.$$

Величину $G = -\frac{d\sigma}{dc}$ називають поверхневою активністю речовини, що адсорбується; вона характеризує здатність цієї речовини до адсорбції. Це рівняння використовують при вивченні адсорбції на межі «рідина–газ» і «рідина–рідина», тому що у цих випадках поверхневий натяг можна визначити експериментально. При поглинанні розчинених речовин твердими адсорбентами, адсорбція не може бути розрахована за рівнянням Гіббса, так як не має прийнятих методів вимірювання поверхневого натягу на межі розділу «тверда речовина–рідина».

Графічну залежність величини адсорбції від рівноважної концентрації при сталій температурі називають ізотермою адсорбції (рис. 5.1).

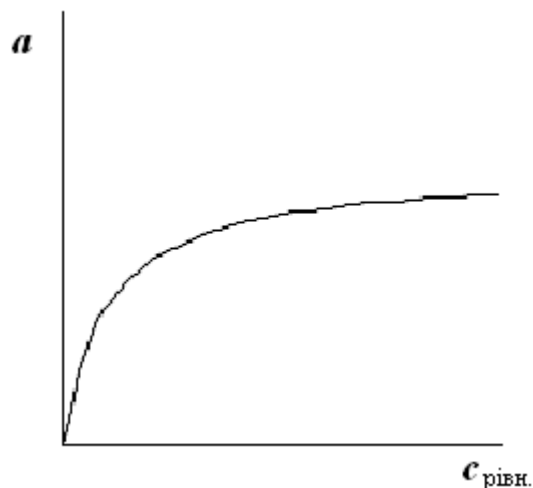


Рисунок 5.1 – Ізотерма моношарової адсорбції

Адсорбційну рівновагу в системі «твердий адсорбент–розчин» можна охарактеризувати за допомогою емпіричного рівняння Фрейндліха, який показав, що при постійній температурі число молей адсорбованого газу, або розчиненої речовини, що припадає на одиницю маси адсорбенту (так звана питома адсорбція $\frac{x}{m}$), пропорційно рівноважному тиску (для газу), або рівноважній концентрації (для речовин, що адсорбуються з розчину) адсорбату, що зведений в деяку ступінь, яка завжди менше одиниці:

$$a = \frac{x}{m} = kp^{1/n}, \quad a = \frac{x}{m} = kc^{1/n},$$

де a – величина адсорбції (моль/г);

x – кількість адсорбованої речовини (моль);

m – маса адсорбенту (г);

p – рівноважний тиск речовини (Па);

c – рівноважна концентрація речовини в розчині (моль/дм³);

k і n – сталі величини.

Фізичний сенс константи рівноваги k полягає в тому, що вона дорівнює величині адсорбції при рівноважній концентрації адсорбату рівній одиниці. Константа рівноваги залежить від природи адсорбенту і адсорбату. Значення адсорбційного показника $\frac{1}{n}$ знаходиться в межах $0,1 \div 1$ і залежить від температури і природи адсорбата.

З метою визначення констант рівняння Фрейндліха (k і n), його приводять до вигляду прямої логарифмуванням:

$$\lg a = \lg k + \frac{1}{n} \lg c.$$

Графік, що побудований у координатах $\lg a - \lg c$, є прямою лінією, яка відтинає на ординаті відрізок, що дорівнює $\lg k$, а тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис дорівнює за величиною показнику ступеня при тиску або концентрації $\frac{1}{n}$ (рис. 5.2).

Побудувавши лінійну залежність $\lg a$ від $\lg c$ визначають параметри n і k .

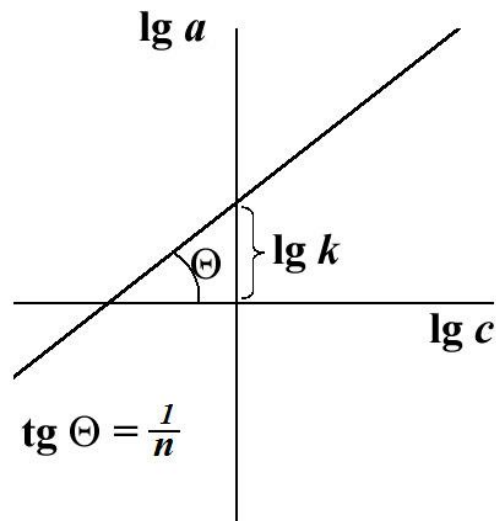


Рисунок 5.2 – Графічний метод визначення параметрів рівняння Фрейндліха

Це рівняння є емпіричним і придатне головним чином для середніх концентрацій.

У 1917 році Ленгмюром було виведене рівняння для опису адсорбції з розчину або газової фази на твердій поверхні. Воно служить досить хорошим наближенням, якщо граничній адсорбції відповідає монослой адсорбованих молекул, які не взаємодіють між собою, і якщо між адсорбцією і десорбцією встигає встановитися рівновага. Для опису адсорбції з розчину, рівняння Ленгмюра має вигляд:

$$a = a_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}.$$

Оскільки концентрація газів і парів практично пропорційна тиску, то для них ізотерма адсорбції Ленгмюра має вигляд:

$$a = a_{\infty} \frac{K_p P}{1 + K_p P}.$$

Для знаходження a_{∞} і K рівняння ізотерми приводять до наступного вигляду:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty} \cdot K \cdot c}.$$

Зображуючи експериментальні дані a і c в координатах $1/a$ від $1/c$, знаходять a_{∞} і K (рис. 5.3).

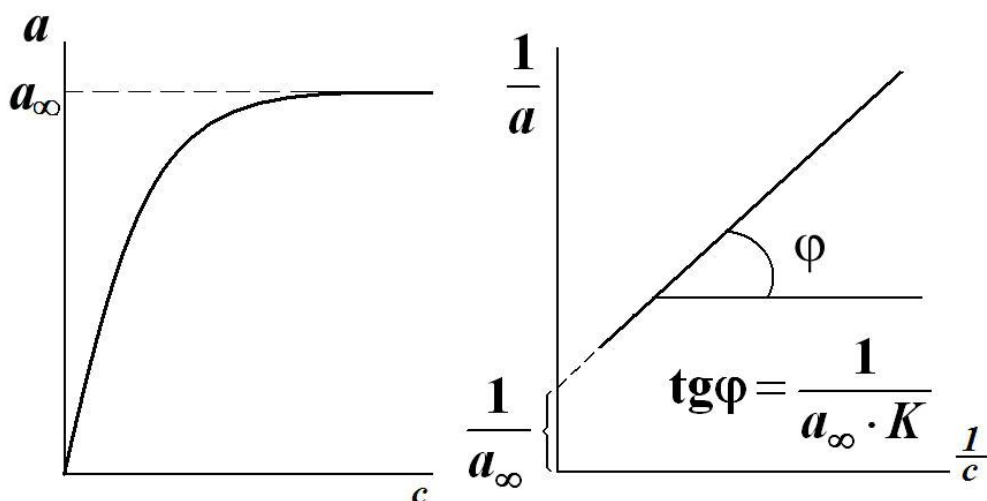


Рисунок 5.3 – Ізотерма адсорбції Ленгмюра

Адсорбція на межі «тверде тіло – рідина».

Молекулярна адсорбція із розчинів на твердій поверхні

При розгляді адсорбції газів і парів на твердих адсорбентах припускалось, що до адсорбції поверхня адсорбенту вільна від молекул адсорбтива і вона поступово заповнюється адсорбтивом з ростом тиску відповідно ізотермі адсорбції.

При адсорбції з рідких розчинів поверхня адсорбенту завжди повністю зайнята молекулами розчинника і розчиненої речовини.

Розчинена речовина може адсорбуватися тільки витісняючи з поверхневого шару молекули розчинника, тобто проходить обмінна молекулярна адсорбція.

При розгляді адсорбції із розчину на твердому тілі прийнято розрізняти два випадки: адсорбцію неелектролітів, коли адсорбуються молекули адсорбтива і адсорбцію електролітів, коли адсорбується вибірково один із йонів електроліту.

У випадку адсорбції із розчинів час встановлення рівноваги зазвичай значно більший, оскільки він визначається дифузією.

Кількість адсорбованої речовини на одиницю маси адсорбенту виражає формула:

$$a = \frac{(c_0 - c_{\text{рівн}}) \cdot V}{m} \text{ моль/г,}$$

де c_0 – вихідна молярна концентрація (моль/дм³);

$c_{\text{рівн}}$ – рівноважна молярна концентрація (моль/дм³);

V – об'єм розчину (дм³);

m – маса адсорбенту (г).

Залежність молекулярної адсорбції із розчину на твердому тілі від концентрації характеризується звичайною ізотермою адсорбції, і для досить розбавлених розчинів добре описується рівняннями Фрейндліха і Ленгмюра. Дійсно для описування адсорбції із розчину на твердому тілі використовують і рівняння Гіббса, але на жаль, складність визначення σ на межі «тверде тіло–рідина» не дозволяє безпосередньо використовувати його в цьому випадку.

Приклади розв'язання задач

Задача 1. Розрахуйте адсорбцію гептанолу на основі концентраційної залежності поверхневого натягу його водних розчинів при 293 К:

c , моль/дм ³	0	0,040	0,100	0,200	0,316	0,500	0,794	1,000;
σ , мДж/м ²	72,7	71,4	70,9	70,0	69,2	68,2	67,2	66,8.

Визначте константу рівняння Ленгмюра, площу, яку займає одна молекула в насиченому адсорбційному шарі, й товщину адсорбційного шару. Густина гептанолу при даній температурі дорівнює 0,824 г/см³.

Розв'язання. Використовуючи рівняння Гіббса $\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$, можна знайти величину адсорбції Γ для будь-якого заданого значення c з тангенсу кута нахилу дотичної до експериментальної ізотерми поверхневого натягу в точці, яка відповідає заданій концентрації. Для цього необхідно побудувати графік залежності величини σ від концентрації c , провести дотичні до отриманої кривої в точках, що відповідають значенням концентрацій (рис. 5.4); з цих же точок опустити перпендикуляри на вісь ординат. На графіку визначте довжину відрізка Z_i , що відсікається на осі ординат дотичною й перпендикуляром (для кожної експериментальної точки з концентрацією розчину ПАР c_i). З рисунка видно, що

$Z_i = -c_i \cdot \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_i$. Після підставлення величини Z_i у рівняння Гіббса можна

розрахувати величини адсорбції за співвідношенням: $\Gamma_i = Z_i / (RT)$. Гіббсівська адсорбція завжди виражається в молях на одиницю площі. Якщо σ виражена в Дж/м², то необхідно прийняти газову сталу $R = 8,3144$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹, щоб привести всі одиниці вимірювань у відповідність.

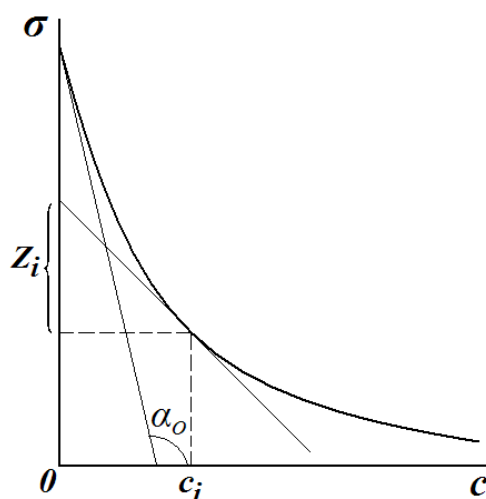


Рисунок 5.4– Ізотерма поверхневого натягу ПАР $\sigma = f(c)$

Для розрахунку a_∞ використовують рівняння Ленгмюра в лінійній формі:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty Kc}, \text{ або } \frac{1}{a} = \frac{1}{a_\infty} + \frac{1}{a_\infty Kc}.$$

Будують графік залежності $1/a$ від $1/c$. Відрізок, який відсікають на вісі ординат при екстраполяції величини $1/a$ на нульову концентрацію, буде дорівнювати величині $1/a_\infty = 0,74 \cdot 10^6$, $a_\infty = 1,35 \cdot 10^{-6}$. Усі розрахунки зводять до таблиці:

c	$Z \cdot 10^3$	$a \cdot 10^7$	$1/a \cdot 10^{-6}$	$1/c$
0,05	0,8	3,28	3,045	20
0,1	1,1	4,51	2,22	10
0,2	1,5	6,15	1,62	5
0,3	2,0	8,21	1,22	3,3
0,4	2,8	10,0	1,0	2,5.

Тангенс кута нахилу прямої дорівнюватиме $\operatorname{tg}\alpha = \frac{1}{a_{\infty}K}$. Звідси знаходять

величину K :

$$K = \frac{1}{a_{\infty}\operatorname{tg}\alpha} = \frac{1}{1,35 \cdot 10^{-6} \cdot 1,45 \cdot 10^5} = 5,1 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

Площу, яку займає молекула ПАР у насиченому поверхневому шарі, розраховують за формулою

$$S_0 = \frac{1}{a_{\infty}N_A} = \frac{0,74 \cdot 10^6}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,23 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2.$$

Товщину адсорбційного шару розраховують за формулою

$$\delta = \Gamma_{\infty} M/\rho = \frac{1,35 \cdot 10^{-6} \cdot 116 \cdot 10^{-3}}{0,824 \cdot 10^3} = 1,9 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Задача 2. Розрахуйте граничну адсорбцію валеріанової кислоти на поверхні розділу «водний розчин–повітря» при 350 К і концентрації розчину 0,001 моль/дм³, якщо залежність поверхневого натягу розчину від концентрації виражають рівнянням: $\sigma = \sigma_0 - 17,7 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 19,72c)$.

Розв'язання. Залежність поверхневого натягу від концентрації ПАР виражають рівнянням Шишковського:

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + Ac).$$

Рівняння Шишковського можна отримати в результаті спільного розв'язання адсорбційного рівняння Гіббса з рівнянням Ленгмюра. При цьому $B = a_{\infty}RT$ і $A = K$. Тоді маємо:

$$\sigma = \sigma_0 - a_{\infty}RT \ln(1 + Kc).$$

$$a_{\infty}RT = 17,7 \cdot 10^{-3}.$$

$$a_{\infty} = \frac{17,7 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 350} = 6,08 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

Завдання для самостійного розв'язання

167. Розрахуйте за рівнянням Шишковського ($B = 17,7 \cdot 10^{-3}$; $A = 19,72$) поверхневий натяг водних розчинів валеріанової кислоти наступних концентрацій (кмоль/м³): 0,005; 0,020; 0,040; 0,100 при 353К. Поверхневий

натяг води при 353K дорівнює $62,6 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Побудуйте ізотерму поверхневого натягу $\sigma = f(c)$.

168. Розрахуйте адсорбцію октанолу на межі водний розчин – повітря при 293 K і $c = 0,25$ моль/м³ за такими даними:

c , моль/м ³	0	0,04	0,10	0,16	0,40	1,00;
$\sigma \cdot 10^3$, Н/м	72,75	70,60	69,00	67,80	64,2	60,60.

169. Знайдіть площу, яку займає одна молекула аніліну в насиченому адсорбційному шарі на поверхні його водного розчину з повітрям, якщо гранична адсорбція аніліну становить $6 \cdot 10^{-6}$ моль/м³. *Відповідь:* $28 \cdot 10^{-20}$ м².

170. Розрахуйте адсорбцію розчину масляної кислоти з концентрацією 0,1 кмоль/м³ на межі «водний розчин–повітря» при 283 K, якщо залежність поверхневого натягу від концентрації виражена рівнянням Шишковського:

$$\sigma = \sigma_0 - 16,7 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 21,5c). \text{ Відповідь: } 4,8 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

171. Розрахуйте адсорбцію масляної кислоти на межі «водний розчин-повітря» при 293 K і $c = 0,104$ кмоль/м³ за даними:

c , кмоль/м ³	0,06	0,021	0,50	0,104	0,246;
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,53	68,12	63,53	58,60	50,30.

172. Розрахуйте адсорбцію пропіонової кислоти на межі «водний розчин–повітря» при 273 K і $c = 0,5$ кмоль/м³, якщо константи рівняння Шишковського дорівнюють: $B = 12,5 \cdot 10^{-3}$; $A = 7,73$. *Відповідь:* $3 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м²

173. Визначте поверхневу активність валеріанової кислоти на межі «водний розчин–повітря» при 373 K і $c = 0,01$ кмоль/м³ за константами Шишковського: $B = 9,3 \cdot 10^{-3}$; $A = 18,32$. *Відповідь:* 17,04 Дж.м/кмоль.

174. Розрахуйте граничну адсорбцію a_∞ , довжину молекули δ і площу S , яку займає одна молекула валеріанової кислоти C₄H₉COOH у насиченому адсорбційному шарі на поверхні його водного розчину з повітрям при $T = 350$ K і концентрації розчину 0,001 кмоль/м³, якщо константи рівняння Шишковського становлять $B = 17,7 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², $A = 19,72$ м³/кмоль, а густина валеріанової кислоти $\rho = 0,942 \cdot 10^3$ кг/м³. *Відповідь:* $6,08 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м²; $6,6 \cdot 10^{-10}$ м; $27 \cdot 10^{-20}$ м²;

175. Розрахуйте за рівнянням Ленгмюра адсорбцію пропіонової кислоти з розчину з концентрацією $0,5 \text{ моль/дм}^3$ на поверхні розділу «розчин–повітря» при 298 К, якщо поверхневий натяг цього розчину $55,6 \text{ мДж/м}^2$, поверхневий натяг води $71,96 \text{ мДж/м}^2$ та константа рівняння Ленгмюра $K = 7,73 \text{ дм}^3/\text{моль}$.

Відповідь: $3,31 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$.

176. Розрахуйте адсорбцію валеріанової кислоти на межі «водний розчин–повітря» при 293 К і $c = 0,0206 \text{ кмоль/м}^3$ за даними:

$c, \text{ кмоль/м}^3$	0	0,0103	0,0206	0,0683	0,2049;
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Н/м}$	72,55	65,45	59,78	49,31	35,20.

177. Площа, яку займає одна молекула 1,4-бутандіолу у насиченому адсорбційному моношарі на поверхні його водного розчину, становить $4,69 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$. Розрахуйте величину граничної адсорбції 1,4-бутандіолу на межі розділу рідина – повітря. *Відповідь:* $3,54 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$.

178. Розрахуйте адсорбцію аніліну з водного розчину з концентрацією $0,25 \text{ моль/дм}^3$, якщо при $+15^\circ\text{C}$ гранична адсорбція становить $6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$, поверхневий натяг розчину й води відповідно дорівнюють $61,5$ і $73,48 \text{ мДж/м}^2$. *Відповідь:* $3,39 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$.

179. Розрахуйте константу K рівняння Ленгмюра, що описує адсорбцію аніліну з водного розчину з концентрацією $0,25 \text{ моль/дм}^3$, якщо при 288 К гранична адсорбція становить $6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$, поверхневий натяг розчину й води відповідно дорівнюють $61,5$ і $73,48 \text{ мДж/м}^2$. *Відповідь:* $K = 5,2 \text{ дм}^3/\text{моль}$.

180. Розрахуйте адсорбцію гептанолу на основі концентраційної залежності поверхневого натягу його водних розчинів при 293 К:

$c, \text{ моль/дм}^3$	0	0,040	0,100	0,200	0,316	0,500	0,794	1,000;
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	72,7	71,4	70,9	70,0	69,2	68,2	67,2	66,8.

Визначте константу рівняння Ленгмюра. *Відповідь:* $K = 16,4 \text{ дм}^3/\text{моль}$.

181. Використовуючи дані попередньої задачі, визначте площу, яку займає одна молекула гептанолу у насиченому адсорбційному шарі.

Відповідь: $S_0 = 1,2 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$.

182. За даними про адсорбцію пари води на макропористому силікагелі при кімнатній температурі:

$p \cdot 10^{-2}$, Па	3,04	4,68	7,72	11,69	14,03	17,77;
a , моль/кг	3,44	6,28	9,22	11,67	13,22	14,89.

Визначте граничну ємність силікагелю, користуючись рівнянням Ленгмюра.

Відповідь: 31 моль/ кг.

183. При дослідженні адсорбції газоподібного азоту на активованому вугіллі при 194,4К було отримано наступні дані:

$p \cdot 10^{-3}$, Па	1,86	6,12	17,96	33,65	68,89;
$a \cdot 10^3$, м ³ /кг	5,06	14,27	23,61	32,56	40,83.

Розрахуйте константи рівняння Ленгмюра та питому поверхню активованого вугілля, приймаючи, що густина газоподібного азоту дорівнює 1,25 кг/м³, а площа, яку займає одна молекула азоту на поверхні адсорбенту дорівнює 0,16 нм².

Відповідь: $S_{\text{пит.}} = 2,14 \cdot 10^5$ м²/кг; $a_{\infty} = 0,05$ м³/кг; $K = 6 \cdot 10^5$ Па⁻¹.

184. Розрахуйте за рівнянням Ленгмюра адсорбцію ізоамілового спирту з розчину з концентрацією 0,1 кмоль/ м³ на поверхні розділу розчин–повітря при 292 К, якщо гранична адсорбція становить $8,7 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м², а коефіцієнт рівняння Шишковського $A = 42$. *Відповідь:* $7 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м².

185. Залежність поверхневого натягу від концентрації водних розчинів валеріанової кислоти при 353 К описується рівнянням Шишковського:

$\sigma = 62,6 \cdot 10^{-3} - 17,7 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 19,72c)$. Розрахуйте величину адсорбції валеріанової кислоти з водного розчину, концентрація якого дорівнює 0,03 кмоль/м³. *Відповідь:* $2,24 \cdot 10^{-6}$ моль/м².

186. Розрахуйте поверхневий натяг розчинів масляної кислоти при 273К для таких концентрацій (кмоль/м³): 0,007; 0,021; 0,050; 0,104. Побудуйте ізотерму поверхневого натягу $\sigma = f(c)$. Поверхневий натяг води при 273К становить 75,49 н/м, константи рівняння Шишковського: $B = 12,6 \cdot 10^{-3}$ м/н, $A = 21,5$ м³/кмоль.

187. Розрахуйте адсорбцію гептанової кислоти на межі «водний розчин-повітря» при 293 К і $c = 0,20$ моль/м³ за такими даними:

c , моль/м ³	0	0,01	0,1	0,251	0,398	0,631;
$\sigma \cdot 10^3$, Н/м	72,75	72,40	71,20	67,00	63,60	60,10.

188. Питома поверхня непористої сажі дорівнює $73,7 \cdot 10^3$ м²/кг. Розрахуйте площу, яку займає молекула бензолу в щільному моношарі, виходячи з даних про адсорбцію бензолу на цьому адсорбенті при 293 К:

p , Па	1,03	1,29	1,74	2,50	6,67;
a , моль/кг	1,57	1,94	2,55	3,51	7,58.

Припускається, що ізотерма адсорбції описується рівнянням Ленгмюра. *Відповідь:* $0,49 \cdot 10^{-20}$ м².

189. Розрахуйте адсорбцію гексанолу на межі «водний розчин-повітря» при 293 К і $c = 2,5$ моль/м³ за такими даними:

c , моль/м ³	0	0,20	0,63	1,26	3,98	6,31;
$\sigma \cdot 10^3$, Н/м	72,75	70,80	69,40	76,90	60,50	55,40.

190. Розрахуйте поверхневий натяг розчину валеріанової кислоти з концентрацією $0,005$ кмоль/м³ при 353 К. Коефіцієнти в рівнянні Шишковського: $B = 17,7 \cdot 10^{-3}$; $A = 19,72$. Поверхневий натяг води при 353 К дорівнює $62,6 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². *Відповідь:* $60,9 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

191. Активна поверхня активованого деревного вугілля досягає 1000 м² на 1г вугілля. Розрахуйте, яку кількість фосгену (COCl_2) в мг може поглинути поверхня 10 м² вугілля, якщо 1 г вугілля адсорбує 440 см³ газу (за нормальних умов). *Відповідь:* 19,44 мг.

192. У процесі адсорбції стеаринової кислоти з розчину в бензолі на колоїдному нікелі одержано наступні дані:

$\Gamma \cdot 10^5$, моль/г	2,0	3,6	4,0	4,3	4,4	4,7;
$c \cdot 10^3$, моль/л	0,2	2,0	3,8	5,0	5,2	8,1.

Розрахуйте константи рівняння Ленгмюра a_∞ і K , використовуючи графічний метод. Визначте питому поверхню адсорбенту, якщо площа, яку займає одна молекула стеаринової кислоти у насиченому адсорбційному шарі

$$S_0 = 25 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2.$$

193. Активна поверхня 1 г силікагелю становить 465 м². Розрахуйте, яка кількість молекул бром у поглинається 1 см² поверхні адсорбенту у процесі адсорбції на 10 г силікагелю 5 мг бром у. *Відповідь:* 4·10¹¹ молекул.

194. На поверхню води було нанесено 0,0061 г розчину олеїнової кислоти C₁₇H₃₃COOH у бензолі. Після випаровування бензолу олеїнова кислота рівномірно розподілилася по поверхні води. Площина мономолекулярного шару кислоти становить 361 см². Визначте поперечний перетин молекули олеїнової кислоти. *Відповідь:* 2,97·10⁻⁹ см.

195. За якої концентрації поверхневий натяг водного розчину валеріанової кислоти буде дорівнювати 52,2·10⁻³ н/м, якщо поверхневий натяг води при 273 К дорівнює 75,49·10⁻³ н/м? Константи рівняння Шишковського для водного розчину валеріанової кислоти при 273 К: $B = 14,72 \cdot 10^{-3}$; $A = 10,4$.
Відповідь: 0,37 кмоль/м³.

Тема 6 Іонний обмін в очищенні води

Іонообмінна адсорбція. Іоніти, їх класифікація, способи отримання, основні фізико-хімічні показники. Обмінна ємність іонітів. Регенерація іонітів. Використання іонообмінного методу для пом'якшення і демінералізації води

Іонообмінна адсорбція дуже поширена у природі, а також у різних галузях промисловості: очистка питної води, технічних вод промислового призначення, пом'якшення та демінералізація води, очистка харчових продуктів від радіонуклідів, йонів важких металів, інших шкідливих домішок і та ін.

Речовини, які проявляють здатність до іонного обміну і використовуються для адсорбції йонів, одержали назву *іонообмінників* або *іонітів*.

Іоніти мають структуру у вигляді каркасу, який «зшитий» звичайними ковалентними зв'язками. Каркас (матриця) має позитивний або негативний

заряд, який скомпенсований протиіонами, що знаходяться в адсорбційному і дифузному шарах ПЕШ.

Іоніти класифікують за походженням – на природні і синтетичні; за складом – на неорганічні і органічні; за знаком заряду йонів, які обмінюються – на катіоніти, аніоніти і амфоліти (можуть обмінюватися в залежності від умов, як катіонами, так і аніонами).

До природних неорганічних іонітів відносяться силікати типу цеолітів – шабазіт, глауконіт ($\text{Me}_{2n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (Me – катіон лужного або лужноземельного металу). Їх каркас представляє собою правильну сітчасту структуру алюмосилікату, в порах якого розміщуються йони лужних і лужно-земельних металів, які виступають у ролі протиіонів. Деякі мінерали, наприклад, апатит, здібні до обміну аніонів.

Природними іонітами органічного походження являються, наприклад, гумусові речовини, целюлоза, деревина, торф. Природні іоніти не знайшли широкого технічного використання, тому що вони хімічно нестійкі, не мають достатньої механічної міцності.

Першими синтетичними іонітами були плавлені і гелеподібні пермутити-алюмосилікати, подібні цеолітам ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Гелеподібні пермутити порівняно довго використовували для пом'якшення води. До них відносяться: силікагель, Al_2O_3 , сульфовугілля.

З неорганічних синтетичних аніонітів, які мають практичне значення, можна назвати гідроксиди заліза і алюмінію. Для спеціальних цілей використовують гідроксиди цирконію, хрому, олова, свинцю і та ін. Усі неорганічні іоніти руйнуються кислотами і лугами.

Широкого розповсюдження набули синтетичні іоніти (іонообмінні смоли). Ці речовини складаються з жорсткої високомолекулярної матриці (каркаса, сітки, скелета), яка включає фіксовані йони одного знаку і рухомі протиіони, які компенсують своїми зарядами заряд каркаса і стехіометрично обмінюються на йони розчину.

Іонообмінні смоли – синтетичні органічні іоніти. Це тверді, нерозчинні, обмежено набухаючі в розчинах електролітів і органічних розчинниках, зшиті полімери, здібні до електролітичної дисоціації.

Матриця іонообмінної смоли – сітчастий полімер, в якому закріплені іоногенні групи (SO_3H , COOH , PO_3H_2 , $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, N^+R_3 , NH_2), що несуть електричний заряд, який урівноважується протилежним по знаку зарядом рухомих йонів (протиіонів). Іонообмінні смоли одержують двома методами: поліконденсацією або полімерізацією. В обох методах процес синтезу складається з трьох стадій: 1) одержання лінійних полімерів; 2) утворення сітчастої структури з окремих лінійних полімерів за допомогою місткоутворювачів; 3) введення в макромолекули активних (іоногенних) груп. На рисунку 5.5. зображена матриця іонообмінної смоли.

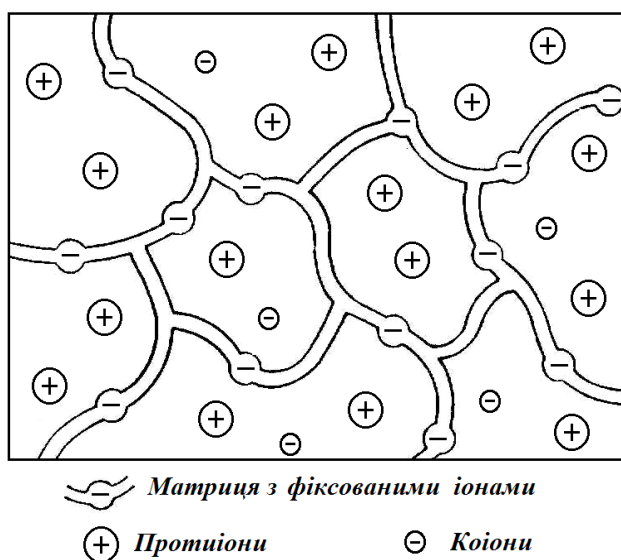
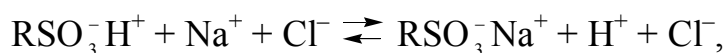


Рисунок 5.5 – Модель матриці поліелектроліту (катионіту) з фіксованими аніонами та рухомими катіонами

У процесі контакту сульфокатіоніта в H^+ -формі з розчином NaCl перебігає реакція обміну йонів Гідрогену на йони Натрію:



де R – матриця;

SO_3^-H^+ – іоногенна група;

H^+ – рухливий йон (протиіон іоніту), здатний до іонного обміну;

Cl^- – коіони.

Основними властивостями іонітів, які визначають їх якість як сорбентів, являються: ємність, кислотно-основні властивості, селективність, набухання, хімічна стійкість, механічна міцність.

Під ємністю розуміють здібність іоніту обмінювати протиіони. Ємність визначають числом іоногенних груп в іоніті і тому теоретично являється сталою величиною. Але на практиці ємність іоніту залежить від умов проведення адсорбції, а також від властивостей і розмірів адсорбованих іонів.

Обмінну ємність іонітів визначають в молях або мілімолях іонів, які витягнуті з розчину, в розрахунку на одиницю маси сухого іоніту. Розрізняють статичну (СОЄ) і динамічну (ДОЄ) обмінні ємності.

Статична – повна ємність, характеризується загальним числом іоногенних груп в молях на одиницю маси сухої сировини або на одиницю об'єму набухлого іоніту.

Динамічна обмінна ємність, або робоча обмінна ємність, відноситься тільки до тієї частини іоногенних груп, яку використовують в технологічних умовах, наприклад, в іонообмінній колонці при відносному русі іоніту і розчину. Вона залежить від швидкості руху, розмірів колонки та інших факторів і завжди менша статичної обмінної ємності.

Для визначення статичної обмінної ємності іонітів застосовують різні методи. Їх зазвичай стандартизують. Всі ці методи зводяться до насичення іоніту яким-небудь іоном, потім витісненням його іншим іоном і аналізом першого в розчині. Наприклад, катіоніти зручно повністю перевести в H^+ -форму, а потім промити його розчином хлориду натрію. Отриманий кислий розчин титрують розчином лугу. Ємність у цьому випадку дорівнює відношенню кількості кислоти в розчині до наважки іоніту:

$$COE = \frac{c_{\text{лугу}} \cdot V_{\text{лугу}}}{m} (\text{ммоль/г}),$$

де $c_{\text{лугу}}$ – молярна концентрація лугу, моль/дм³;

$V_{\text{лугу}}$ – об'єм розчину лугу, см³;

m – маса іоніту, г.

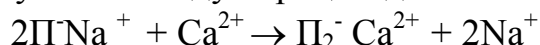
Проводять і пряме титрування іонітів. Отримують криві титрування сильних і слабких кислот.

Швидкість іонного обміну в значній мірі визначається швидкістю процесу дифузії іона до поверхні іоніта. Характерною властивістю іонітів є набухання при контакті сухого іоніту з розчином, особливо дуже набухають синтетичні іонообмінні смоли. Важливою характеристикою іонітів являється їх хімічна стійкість і механічна міцність. Хімічна стійкість – стійкість по відношенню до кислот, лугів, окиснювачів, під дією яких може руйнуватися структура іоніту. Хімічна стійкість оцінюється в утраті обмінної ємності.

Пом'якшення та демінералізація води

Важною сферою використання іонітів являється пом'якшення і опріснення води.

У цьому методі іонообмінну смолу (катіоніти), яку випускають в промисловості у вигляді зерен, переводять у натрієву форму, заповнюють колонку, через яку пропускають воду. Процес іде за схемою:

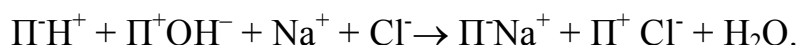
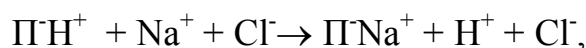


П– іоногенна група поглинача.

Іони Ca^{2+} і Mg^{2+} замінюються на іони Na^+ . Аналогічно звільнюються від різних аніонів, замінюючи їх на хлорид-іон методом попускання води через аніоніт, який переведений в Cl^- -форму.

Дуже важливою є задача часткового або повного опріснення води (видалення солей).

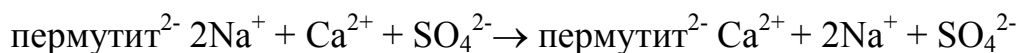
Для цього воду послідовно пропускають через катіоніт у H^+ -формі, а потім – через аніоніт у OH^- -формі:



Іоніти після використання їх ємності можуть бути легко регенеровані обробкою кислотою або лугом.

Промислові іоніти володіють високою механічною і хімічною стійкістю і витримують практично сотні регенеруючих циклів.

Для пом'якшення (але не демінералізації) води може бути використаний алюмосилікат пермутит – синтетичний неорганічний іонообмінник:



Замість пермутиту можливе використання глауконіта – більш дешевого природного мінералу.

Подібні схеми використовуються для рішення однієї з важливіших проблем сучасності – очистки заводських стічних вод, в яких більшість шкідливих речовин містяться в іонних формах (йони важких металів, органічні основи і таке інше).

Необхідно також нагадати про використання іонного обміну в сучасній медицині: при захворюваннях, які характеризуються порушенням іонного балансу в органах і тканинах. Введенням високодиспергованих порошків з іонообмінних смол вдається зсунути в потрібний бік і так підтримувати необхідний іонний баланс організму.

До використання іонного обміну відносяться іонообмінна хроматографія, а також іонообмінні електроди, які складаються з іоніту і розчину. Потенціал на межі розподілу фаз виникає за рахунок іонообмінного процесу, в результаті якого поверхня іоніту і розчину отримують електричні заряди протилежного знаку.

Приклади розв'язання задач

Задача 1. Розрахуйте обмінну ємність катіоніту марки КУ-2, якщо через адсорбційну колонку, яка містить 100 г цього іоніту, пропустили 25 дм³ води із загальною твердістю 13,6 ммоль/дм³.

Розв'язання. Повну обмінну ємність катіоніту (ПОЄ) визначають максимальною кількістю йонів (в ммоль/г або ммоль/дм³), що поглинаються 1 г катіоніту в процесі іонного обміну:

$$\text{ПОЄ} = \frac{TV}{m}, \text{ ммоль/г,}$$

де T – твердість води, ммоль/дм³;

V – об'єм води, см³;

m – маса іоніту, г.

$$ПОС = \frac{13,6 \cdot 25}{100} = 3,4 \text{ ммоль/дм}^3.$$

Задача 2. Повна обмінна ємність аніоніту АВ-17-8 у СІ⁻ -формі дорівнює 4,2 моль/кг. Визначте гранично можливу кількість (в г) йонів Ауруму (ІІІ), яка може бути сорбована 1 кг іоніту з розчинів хлоридної кислоти, якщо у розчині вказаний елемент знаходиться у вигляді комплексного аніону [AuCl₄]⁻.

Розв'язання. 1 кг іоніту може сорбувати 4,2 моль Au³⁺. Звідси $m(\text{Au}^{3+}) = v \cdot A_r = 4,2 \cdot 196,96 = 827,23 \text{ г}$.

Завдання для самостійного розв'язання

197. До 200 см³ 0,12М розчину NaOH додали 5г повітряно-сухого сильнокислотного катіону в Н⁺ -формі. Після встановлення рівноваги відфільтрували 100 см³ розчину, для нейтралізації якого було витрачено 20 см³ 0,12М розчину HCl. Визначте повну обмінну ємність катіоніту.

Відповідь: 3,84 моль/кг.

198. До 150 см³ розчину H₂SO₄ з концентрацією 0,11 моль/дм³ ввели 3 г сильноосновного аніоніту в ОН⁻ -формі. Після встановлення рівноваги іонного обміну відібрали 50 мл розчину, для нейтралізації якого було витрачено 22 см³ розчину КОН з концентрацією 0,05 моль/дм³. Розрахуйте повну обмінну ємність аніоніту. *Відповідь:* 9,9 моль/кг.

199. Повна обмінна ємність сухого сульфокатіоніту КУ-2-8 у Na⁺ - формі дорівнює 4,8 моль/кг. Визначте максимальну кількість (в г) йонів Кобальту (ІІ) і Барію, яка може бути сорбована з відповідних розчинів 1кг іоніту.

Відповідь: $m(\text{Co}^{2+}) = 141,4 \text{ г}$; $m(\text{Ba}^{2+}) = 329,6 \text{ г}$.

200. Повна обмінна ємність сухого сульфокатіоніту в Na⁺-формі дорівнює 5,2 моль/кг. Визначте максимальну кількість (в г) йонів Барію, яка може бути сорбована з відповідного розчину одним кілограмом іоніту.

Відповідь: $m(\text{Ba}^{2+}) = 357 \text{ г}$.

201. Повна обмінна ємність аніоніту АВ-17-8 у СГ-формі дорівнює 4,2 моль/кг. Визначте гранично можливу кількість (в г) йонів Кобальту (II), яка може бути сорбована 1 кг іоніту з розчинів хлоридної кислоти, якщо у розчині вказаний елемент знаходиться у вигляді комплексного аніону $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.

Відповідь: $m(\text{Co}^{2+}) = 123.76 \text{ г}$.

202. Розрахуйте кількість сульфокатіоніту у H^+ -формі і аніоніту в OH^- -формі, що необхідні для очищення 1000 м^3 природної води (без регенерації), яка містить $0,025 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$, $0,04 \text{ г/дм}^3 \text{ MgSO}_4$ та $0,12 \text{ г/дм}^3 \text{ Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Повна обмінна ємність катіоніту – 4,2 моль/кг, аніоніту – 3,5 моль/кг.

Відповідь: 613 кг катіоніту; 735 кг аніоніту.

203. Повна обмінна ємність сухого сульфокатіоніту в Na^+ -формі дорівнює 5,0 моль/кг. Визначте гранично можливу кількість (в г) заліза (III), яка може бути сорбована 1 кг іоніту з відповідного розчину.

Відповідь: $m(\text{Fe}^{3+}) = 93.07 \text{ г}$.

204. Розрахуйте кількість катіоніту КУ-2, що необхідна для пом'якшення 2 м^3 води, яка містить $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/м}^3$ солей твердості. Повна обмінна ємність катіоніту дорівнює 3,8 моль/кг. *Відповідь:* 0,0029 кг.

205. Розрахуйте повну обмінну ємність іоніту, якщо після збовтування $0,5 \text{ г}$ іоніту з насиченим розчином NaCl на титрування цього розчину було витрачено 20 см^3 розчину NaOH концентрації $0,1 \text{ моль/дм}^3$. *Відповідь:* 4 моль/кг.

206. Розрахуйте повну обмінну ємність катіоніту, який використовують для пом'якшення 10 дм^3 води, твердість якої становить $3,8 \text{ ммоль/дм}^3$. Об'єм катіоніту в набухлому стані дорівнює 76 см^3 . *Відповідь:* 0.5 моль/дм^3 .

207. Розрахуйте твердість води, яка обумовлена присутністю солей магнію, якщо на помякшення 3 дм^3 води використано 3 г катіоніту, повна обмінна ємність якого становить $3,2 \text{ ммоль/г}$. *Відповідь:* $3,2 \text{ ммоль/дм}^3$.

208. Твердість води обумовлена наявністю солей кальцію. Розрахуйте кількість кальцію (мг) в 1 дм^3 води, якщо для пом'якшення 10 дм^3 води потрібно 50 г сухого катіоніту, обмінна ємність якого становить 4 ммоль/г .

Відповідь: 400 мг.

209. Розрахуйте обмінну ємність іоніту, якщо крізь адсорбційну колонку, яка містить 50 г іоніту, пропущено 11,35 дм³ води, загальна твердість якої дорівнює 8,5 ммоль/дм³. *Відповідь:* 1,93 моль/кг.

210. Визначте, яку кількість морської води (в кг) можна знесолити без регенерації за допомогою хроматографічних колонок, які містять 1 кг катіоніту і 1 кг аніоніту, якщо динамічна обмінна ємність кожного іоніту дорівнює 3,5 моль/кг. Концентрація солей, що знаходяться у переважаючій кількості у воді, становить (мас.%): NaCl – 2,74; MgCl₂ – 1,33; MgSO₄ – 0,23.

Відповідь: 6,08 кг.

211. Обмінна ємність каолінової глини становить 13,5 ммоль/дм³. Який об'єм води із загальною твердістю 3,5 ммоль/дм³ можна профільтрувати крізь 150 г глини для повного вилучення катіонів Ca²⁺ і Mg²⁺? *Відповідь:* 578,6 дм³.

212. Обмінна ємність катіоніта-пермутиту Na₂O·Al₂O₃·nH₂O дорівнює 7,2 ммоль/дм³. Яке значення має усунена твердість води, якщо через 200 г цього катіоніта пропущено 50 дм³ води? *Відповідь:* 28,8 ммоль/дм³.

Тема 7 Коагуляція в процесах очищення води та водопідготовки
Електрокінетичні властивості колоїдних систем. Будова подвійного
електричного шару. Коагуляція, фактори, що її спричиняють. Теорія
стійкості і коагуляції колоїдних систем. Умови коагуляції ліофобних
колоїдних систем. Коагуляція домішок у природній воді. Коагулянти. Доза
коагулянту для обробки природної води при її освітленні

Стійкість ліофобних дисперсних систем

Під стійкістю дисперсних систем розуміють сталість у часі її стану та основних властивостей: дисперсності, рівномірного розподілу частинок дисперсної фази в об'ємі дисперсійного середовища та характеру взаємодії між частинками.

Питання стійкості дисперсних систем займають центральне місце в колоїдній хімії, оскільки ліофобні дисперсні системи (золі, суспензії, емульсії), які мають велику поверхню розподілу фаз, агрегативно нестійкі.

Песков М. П. ввів поняття про два види стійкості дисперсних систем: седиментаційну (кінетичну) та агрегативну.

Седиментаційна стійкість дозволяє системі зберегти рівномірний розподіл частинок в об'ємі, тобто протистояти дії сили тяжіння і процесам осідання та спливання частинок.

Агрегативна стійкість дисперсних систем – це здатність протистояти агрегації частинок.

За цими ознаками дисперсні системи поділяють на два класи:

1) термодинамічно стійкі (або ліофільні колоїди), які самочинно диспергуються та існують без додаткової стабілізації (міцелярні розчини ПАР, розчини ВМС та ін). При утворенні цих систем зміна енергії Гіббса негативна ($\Delta G < 0$).

2) термодинамічно нестійкі (або ліофобні) системи (золі, суспензії, емульсії, піни). Для них $\Delta G > 0$.

Типовими ліофобними колоїдами являються золі металів, сульфідів, галогенідів, оксидів та ін., а також золі неметалів: Au, Ag, ZnS, As₂S₃, AgI, SiO₂, TiO₂, Al(OH)₃, Fe(OH)₃, S, Se та інші.

Агрегативна стійкість характеризує здатність колоїдних систем зберігати ступінь дисперсності внаслідок наявності у частинок електричного заряду. Цей заряд перешкоджає злипанню колоїдних частинок та сприяє утворенню сольватної оболонки в розчинах навколо частинок.

Агрегативна стійкість дисперсних систем досить різна. Одні системи можуть існувати секунди після їх утворення, інші – дуже довгочасні.

Найбільш нестійкими за своєю природою являються ліофобні колоїдні системи, для яких характерна слабка взаємодія між частинками дисперсної фази та дисперсійного середовища. Для надання стабільності ліофобним

системам необхідна присутність тих чи інших факторів стійкості, які підрозділяють на термодинамічні та кінетичні.

Агрегативна та седиментаційна стійкості високодисперсних систем тісно пов'язані між собою.

Утрата агрегативної стійкості виражається в укрупненні частинок шляхом *коагуляції*, тобто злипанні частинок між собою з утворенням більш крупних агрегатів. *Coagulatio* (лат.) – згортання, згущення. При цьому питома площа поверхні, а разом з нею і надлишкова поверхнева енергія знижуються.

Якщо дисперсна фаза складається з крапельок рідини або бульбочок, то процес їх злиття називають коалесценцією (*coalesco* – зростаюсь, об'єднуюсь).

При коагуляції змінюються фізико-хімічні властивості систем: з'являється мутність, випадає осад, знижується осмотичний тиск, змінюється електропровідність і та ін.

Коагуляція золів може бути викликана різними факторами: зміною температури, механічною дією (інтенсивне перемішування, струшування, перекачування по трубам), дією світла та різного роду випромінювань, дією електричних розрядів та ін.

Однак найбільш важливий фактор, що викликає коагуляцію, – це дія електролітів. Експериментально встановлені закономірності при коагуляції електролітами відомі під назвою *правил коагуляції*:

1. Коагуляцію викликають будь-які електроліти, але з помітною швидкістю вона починається лише при досяганні певної концентрації; мінімальна концентрація електроліту, при перевищенні якої спостерігається коагуляція, називається *порогом коагуляції* (γ). Його виражають в ммоль/л.

Поріг коагуляції залежить як від природи електроліту, так і від валентності коагулюючого іона. Поріг коагуляції обчислюють за формулою:

$$\gamma = \frac{C_{ел} \cdot V_{ел}}{V_3 + V_{ел}} \cdot 1000 \text{ ммоль/дм}^3,$$

де $c_{ел}$ – молярна концентрація електроліту, моль/дм³;

V_3 – об'єм золю, см³;

$V_{\text{ел}}$ – найменший об'єм розчину електроліту, що достатній для коагуляції золю, см^3 .

2. Коагулююча дія властива тому йону електроліту, заряд якого протилежний заряду колоїдної частинки (гранули), причому його коагулююча дія тим сильніша, чим вище його заряд; цю закономірність називають правилом Шульце-Гарді (правило значності).

З правила Шульце-Гарді випливає, що пороги коагуляції одно-, двох- і трьохзарядними йонами $\gamma^I, \gamma^{II}, \gamma^{III}$ незалежно від природи частинок дисперсних фаз пов'язані як: $\gamma^I:\gamma^{II}:\gamma^{III} = 730:11:1$.

3. В ряду неорганічних йонів з однаковим зарядом коагулююча дія (γ^{-1}) зростає з підвищенням радіусу йона (зменшується здібність до гідратації, а тому зменшується радіус гідратованого йона). Коагулююча дія йона тим сильніша, чим слабкіше він гідратований.

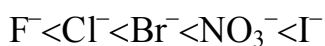
Наприклад, для золів з негативно зарядженою гранулою:

—————→ зростання коагулюючої дії



←———— зростання гідратації

а для золів з позитивно зарядженими гранулами:



Подібні ряди (ліотропні ряди, ряди Гофмейстера) уже наводились в іонообмінній адсорбції.

4. У ряду органічних йонів коагулююча дія (γ^{-1}) зростає з підвищенням адсорбційної здатності.

5. В осадах, які одержують при електролітній коагуляції, завжди присутні йони, які її викликають.

Необхідно мати на увазі, що величина порога коагуляції залежить від ряду умов, які необхідно вказувати при його визначенні: від моменту фіксування ознак коагуляції після внесення електроліту; методу спостереження; від концентрації золю, що досліджується та ін.

Співвідношення порогів концентраційної коагуляції для іонів різних зарядів теоретично було знайдено Б. В. Дерягіним і Л. Д. Ландау і названо *законом шостого ступеня* або *правилом Дерягіна – Ландау*:

$$\gamma = \frac{const}{z^6}.$$

Це означає, що порогови коагуляції одно-, дво- і трьохзарядними іонами $\gamma^I, \gamma^{II}, \gamma^{III}$ незалежно від природи частинок дисперсних фаз пов'язані як:

$$\gamma^I : \gamma^{II} : \gamma^{III} = 730 : 11 : 1.$$

Приклади розв'язання задач

Задача 1. Пороги коагуляції золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ для електролітів калій йодиду та калій біхромату відповідно дорівнюють 10,0 і 0,195 ммоль/дм³ золю. У скільки разів коагулююча здатність калій біхромату більша, ніж для калій йодиду?

Розв'язання. Коагулююча здатність електролітів – це величина, обернена їх порогам коагуляції. Розрахуємо ці величини:

$$\Upsilon_{\text{KI}}^{-1} = \frac{1}{10} = 0,1, \quad \Upsilon_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}^{-1} = \frac{1}{0,195} = 5,1;$$

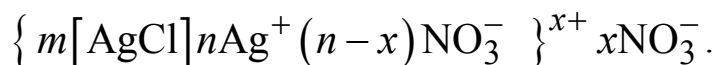
$$\Upsilon_{\text{KI}}^{-1} : \Upsilon_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}^{-1} = 0,1 : 5,1 = 1 : 51.$$

Для золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ коагулююча здатність калій біхромату більша, ніж для калій йодиду у 51 раз.

Задача 2. Золь аргентум хлориду одержаний змішуванням рівних об'ємів 0,0095 М розчину калій хлориду та 0,012 М розчину аргентум нітрату.

Який з електролітів: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, MgSO_4 матиме найбільший поріг коагуляції для даного золю?

Розв'язання. За умовою задачі в надлишку аргентум нітрату і тоді формула міцели золю матиме вигляд:



Згідно з правилами коагуляції для даного золю, іонами-коагуляторами будуть аніони і найбільший поріг коагуляції матиме сульфат магнію, бо заряд сульфат-іону найменший.

Задача 3. Золь аргентум йодиду одержаний змішуванням рівних об'ємів розчинів калій йодиду і аргентум нітрату. Пороги коагуляції для різних електролітів для даного золю мають наступні значення: $\Upsilon_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 0,6$; $\Upsilon_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 20$; $\Upsilon_{\text{AlCl}_3} = 330$. Який з електролітів: KI або AgNO_3 взято в більшій концентрації для приготування золю?

Розв'язання. Згідно з правилами коагуляції для даного золю іонами коагуляторами будуть аніони, бо пороги коагуляції зменшуються з ростом заряду аніону. Тому гранула буде заряджена позитивно. А це буде лише тоді, коли AgNO_3 було взято в більшій концентрації.

Завдання для самостійного розв'язання

213. Для гідрозолю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ коагулюючими йонами є аніони. Пороги коагуляції солей з однозарядними аніонами близькі між собою і складають у середньому $10,69 \text{ ммоль/дм}^3$. Солі двозарядних аніонів мають також близькі між собою пороги коагуляції $0,200 \text{ ммоль/дм}^3$ золю. У скільки разів коагулююча здатність двозарядних аніонів більша, ніж однозарядних?

Відповідь: У 53,7 разів більше.

214. Значення порогів коагуляції деякого гідрозолю різними електролітами становлять: LiCl – 58 ммоль/дм^3 , K_2SO_4 – 33 ммоль/дм^3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – $0,0425 \text{ ммоль/дм}^3$. Який знак заряду гранули? Відповідь підтвердити розрахунками.

215. Золь аргентум йодиду був отриманий змішуванням рівних об'ємів розчинів калій йодиду та аргентум нітрату. Значення порогів коагуляції для даного гідрозолю різними електролітами становлять в (ммоль/л): NaCl – 300, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 315, MgCl_2 – 320, Na_3PO_4 – 0,6, Na_2SO_4 – 20, AlCl_3 – 330. Який з електролітів KI чи AgNO_3 взято з більшою концентрацією для приготування золю? Відповідь підтвердити розрахунками. *Відповідь:* AgNO_3 .

216. Коагуляція золю As_2S_3 викликається катіонами. Пороги коагуляції для електролітів KNO_3 , MgCl_2 і AlCl_3 відповідно дорівнюють: 50,0; 0,72; 0,093 ммоль/дм³ золю. Як відносяться між собою коагулюючі здібності катіонів різного заряду? *Відповідь:* 1:69,5:537,5.

217. При дослідженні коагуляції колоїдного розчину аргентум йодиду одержані такі величини порогів коагуляції:

електроліт	KNO_3	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$;
поріг коагуляції, моль/м ³	260,0	6,0	0,07.

Визначте знак заряду часток золю.

218. На коагуляцію $1,5 \cdot 10^{-5}$ м³ золю витратили $3 \cdot 10^{-6}$ м³ розчину Na_2SO_4 з молярною концентрацією еквівалента 0,1 кмоль/м³. Розрахуйте поріг коагуляції золю по Na_2SO_4 . *Відповідь:* $1,67 \cdot 10^{-2}$ кмоль/м³.

219. Який об'єм 0.0002 М $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ потрібний для коагуляції $2,5 \cdot 10^{-5}$ м³ золю, якщо поріг коагуляції $c_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3} = 0,067$ моль/м³. *Відповідь:* $3 \cdot 10^{-6}$ м³.

220. На коагуляцію $1 \cdot 10^{-4}$ м³ золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ витрачено:

електроліт	NH_4Cl	Na_2SO_4	Na_3PO_4 ;
об'єм, м ³	$1 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$;
молярна концентрація еквівалента, кмоль/м ³	1	0,01	0,0037.

Розрахуйте поріг коагуляції для кожного електроліту і визначте знак заряду частинок золю. *Відповідь:* 90,9; 3,86; 0,999 моль/м³.

221. Золь купрум гідроксиду отримали при взаємодії $1 \cdot 10^{-4}$ м³ розчину NaOH з молярною концентрацією 0,05 кмоль/м³ з $2,5 \cdot 10^{-4}$ м³ розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ із молярною концентрацією еквівалента $1 \cdot 10^{-6}$ кмоль/м³. Для якого з електролітів – KBr , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, K_2CrO_4 , MgSO_4 , AlCl_3 поріг коагуляції буде найменшим?

222. Золь кадмій(II) сульфідів був отриманий змішуванням рівних об'ємів розчинів Na_2S і $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Пороги коагуляції для різних електролітів мають значення (кмоль/м³): $c_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = 265$; $c_{\text{NaCl}} = 250$; $c_{\text{MgCl}_2} = 290$; $c_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 0,4$;

$c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 15$; $c_{\text{AlCl}_3} = 300$, який з електролітів Na_2S чи $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, було взято у надлишку?

223. Поріг коагуляції розчином AlCl_3 для золю арсен оксиду дорівнює $0,093 \text{ моль/м}^3$, яка концентрація AlCl_3 має бути у розчині, щоб $8 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3$ його було достатньо для коагуляції $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ золю? *Відповідь:* $0,014 \text{ кмоль/м}^3$.

224. Яким з наведених електролітів NH_4Cl чи $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ більш економно коагулювати золь алюміній гідроксиду: $\{m[\text{Al}(\text{OH})_3]_n \text{Al}^{3+} 3(n-x) \text{Cl}^- \}^{3x+} 3x \text{Cl}^-$.

Розрахуйте поріг коагуляції за NH_4Cl , якщо на коагуляцію часток з 30 м^3 цього золю витрачають $0,33 \text{ м}^3$ 20 % розчину NH_4Cl (густина $\rho = 1060 \text{ кг/м}^3$).
Відповідь: $43,6 \text{ моль/м}^3$.

225. На 100 м^3 стічної води для коагуляції золю As_2S_3 витрачають 1 м^3 25 % розчину NaCl ($\rho = 1190 \text{ кг/м}^3$). Розрахуйте поріг коагуляції цього золю по NaCl . *Відповідь:* $50,4 \text{ моль/м}^3$.

226. Відпрацьовані розчини виробництва фотоматеріалів містять колоїдне срібло у вигляді галогенідів. Розрахуйте витрати $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ на 100 м^3 стічної води, припускаючи, що знак електричних зарядів колоїдних частинок позитивний. Поріг коагуляції (моль/м^3) для одновалентних йонів дорівнює 142; для двовалентних – 2,43; для тривалентних – 0,068. *Відповідь:* 27,7 кг.

227. Поріг коагуляції розчину KNO_3 для золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$, з позитивно зарядженими частинками дорівнює $60,0 \text{ моль/м}^3$. За допомогою правил Шульце – Гарді і Дерюгіна – Ландау розрахуйте поріг коагуляції $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_4]$ для цього золю. *Відповідь:* $0,082 \text{ моль/м}^3$.

228. Золь ферум(III) гідроксиду, що одержаний неповним гідролізом хлорного заліза, коагулюють розчинами натрій сульфідру, натрій хлориду і барій хлориду. Який з електролітів окаже найбільш значну коагулюючу дію?

229. Поріг коагуляції гідрозолю As_2S_3 з негативно зарядженими частинками за KCl дорівнює $4,9 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$. За допомогою правил Шульце – Гарді і Дерягина – Ландау для цього золю розрахуйте пороги коагуляції, що спричинена такими електролітами: K_2SO_4 , MgCl_2 , MgSO_4 , AlCl_3 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

230. Поріг коагуляції гідрозолу $\text{Fe}(\text{OH})_3$ з позитивно зарядженими частинками за NaCl дорівнює $9,25 \text{ ммоль/дм}^3$. За допомогою правил Шульце – Гарді і Дерягина – Ландау для цього золь розрахуйте пороги коагуляції, що спричинена наступними електролітами: KNO_3 , BaCl_2 , K_2SO_4 , MgSO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

231. Поріг коагуляції гідрозолу металевого золота, яку викликав NaCl , дорівнює 24 ммоль/дм^3 , а K_2SO_4 – $11,5 \text{ ммоль/дм}^3$. Використовуючи правила Шульце – Гарді і Дерягина – Ландау, визначте знак заряду частинок і розрахуйте поріг коагуляції для, наступних електролітів: CaCl_2 , MgSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$.

232. При досить повільному введенні речовини В у розбавлений розчин речовини А можливе утворення гідрозолу речовини С (табл.1). Напишіть формулу міцели і вкажіть знак електричного заряду колоїдних частинок цього золь. Яка із запропонованих речовин є найбільш економічним коагулянтom цього золь?

Таблиця 1

Варіант	А	В	С	Коагулянт
1	2	3	4	5
1	MgCl_2	NaOH	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	KCl , $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, AlCl_3
2	NH_4CNS	AgNO_3	AgCNS	KNO_3 , CH_3OONa , Na_2SO_4
3	CaCl_2	H_2SO_4	CaSO_4	ZnCl_2 , AlCl_3 , CH_3COONa
4	BeCl_2	NH_4OH	$\text{Be}(\text{OH})_2$	Na_2SO_4 , ZnCl_2 , KNO_3
5	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	AgNO_3	Ag_2S	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, CH_3COOK , Na_2SO_4
6	AlCl_3	NaOH	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Na_2SO_4 , KNO_3 , CaCl_2
7	ZnCl_2	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	ZnS	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCl , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
8	K_2SO_4	$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	BaSO_4	NH_4Cl , AlCl_3 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
9	CoCl_2	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	CoS	NaCl , K_2SO_4 , CaCl_2
10	FeCl_3	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	K_2SO_4 , NH_4NO_3 , AlCl_3

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5
11	SnCl_2	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	SnS	$\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{KCl}$
12	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	H_2SO_4	Hg_2SO_4	$\text{KNO}_3, \text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Na}_2\text{SO}_4$
13	K_2CrO_4	AgNO_3	Ag_2CrO_4	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, \text{CH}_3\text{COONa}$
14	AgNO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{NaCl}, \text{K}_2\text{SO}_4$
15	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	H_2S	HgS	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2, \text{CH}_3\text{COONH}_4, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
16	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	$\text{NaCl}, \text{K}_2\text{SO}_4, \text{NH}_4\text{NO}_3$
17	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	PbS	$\text{NaNO}_3, \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{Al}(\text{NO}_3)_3$
18	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	AgNO_3	$\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{CaCl}_2$
19	FeSO_4	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	$\text{KNO}_3, \text{NH}_4\text{NO}_3, \text{NaCl}$
20	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	AgNO_3	$\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{KNO}_3, (\text{NH}_4)_2\text{S}, \text{CH}_3\text{COONa}$
21	Na_2SiO_3	AgNO_3	Ag_2SiO_3	$\text{CH}_3\text{COOH}, \text{NH}_4\text{Cl}, \text{KNO}_3$
22	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	KJ	HgJ_2	$\text{KNO}_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, \text{CH}_3\text{COONa}$
23	Na_2S	NiSO_4	NiS	$\text{NH}_4\text{Cl}, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{SrCl}_2$
24	$\text{Be}(\text{NO}_3)_2$	NaOH	$\text{Bi}(\text{OH})_3$	$\text{NaNO}_3, \text{NH}_4\text{NO}_3, \text{CH}_3\text{COONa}$
25	Na_3AsO_4	AgNO_3	Ag_3AsO_4	$\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{NH}_4\text{NO}_3, \text{CuCl}_2$
26	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	KJ	PbJ_2	$\text{Ca}(\text{OH})_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, \text{AlBr}_3$
27	CrCl_3	NH_4OH	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{KCl}, \text{BaCl}_2$
28	MnCl_2	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	MnS	$\text{BaBr}_2, \text{K}_2\text{SO}_4, \text{NaCl}$
29	Na_2SiO_3	HCl	H_2SiO_3	$\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{Al}(\text{NO}_3)_3, \text{NH}_4\text{Cl}$
30	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	PbS	$\text{CaCl}_2, \text{NaNO}_3, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Таубе П. Р. Химия воды и микробиология: [учебник] / П. Р. Таубе, Л. Г. Баранова. – М. : Высш. шк., 1983. – 280 с.
2. Ивчатов А. Л. Химия воды и микробиология : [учебник] / [А. Л. Ивчатов, В. И. Малов]. – М. : ИНФРА, 2009. – 217 с.
3. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія: підручник для студентів вищ. навч. закладів / Н. В. Романова. – Київ : Ірпінь: ВТФ «Перун», 1998. – 480 с.
4. Основи колоїдної хімії: фізико-хімія поверхневих явищ і дисперсних систем : підручник / [М. О. Мchedlov-Петросян, В. І. Лебідь та ін.] ; за ред. М. О. Мchedlova-Петросяна. – Харків : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2004. – 300 с.
5. Методичні вказівки до самостійної роботи з колоїдної хімії (для студентів спец. 7.092601– Водопостачання та водовідведення) / [Уклад. : Т. Д. Панайотова, І. С. Зайцева, І. І. Ігнатов]. – Харків : ХНАМГ, 2006. – 40 с.
6. Любимова Н. Б. Вопросы и задачи по общей и неорганической химии : учеб. пособие для нехим. спец. вузов / Н. Б. Любимова. – М. : Высш.шк., 1990. – 351 с.
7. Краткий справочник по химии / [Состав. : И. Т. Гороновский, Ю. И. Назаренко, Е. Ф. Некряч]. – Киев : Наук. Думка, 1987. – 829 с.

Додаток А

Відносні атомні маси хімічних елементів

Символ елемента	Атомний номер	Ar
Al	13	26,98
Sb	51	121,76
As	33	74,92
Ba	56	137,33
Br	35	79,90
Cd	48	112,41
Ca	20	40,08
C	6	12,01
Cl	17	35,45
Cr	24	52,00
Co	27	58,93
Cu	29	63,55
F	9	19,00
Au	79	196,97
H	1	1,01
I	53	126,90
Fe	26	55,85
Li	3	6,94
Mg	12	24,30
Mn	25	54,94
Hg	80	200,59
Mo	42	95,94
Ni	28	58,69
N	7	14,01
O	8	16,00
P	15	30,97
K	19	39,10
Sc	21	44,96
Se	34	78,96
Si	14	28,09
Ag	47	107,87
Na	11	22,99
Sr	38	87,62
S	16	32,07
Sn	50	118,71
Zn	30	65,39

Додаток Б

Довідкові дані

Таблиця Б.1 – Добуток розчинності електролітів при 25 °С

Електроліт	ДР
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$
CuCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Fe(OH) ₂	$8 \cdot 10^{-16}$
Fe(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-39}$
MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$
Mg(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-12}$
MgS	$2,0 \cdot 10^{-15}$
PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
PbF ₂	$2,7 \cdot 10^{-8}$
PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$
PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
SrCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-5}$

Таблиця Б.2 – Константи дисоціації електролітів при 25 °С

Формула кислоти	K _д	Формула основи	K _д
H ₂ CO ₃	$K_I = 4,45 \cdot 10^{-7}, K_{II} = 4,45 \cdot 10^{-11}$	Al(OH) ₃	$K_{III} = 1,38 \cdot 10^{-9}$
HClO	$2,95 \cdot 10^{-8}$	Cr(OH) ₃	$K_{III} = 1,02 \cdot 10^{-10}$
HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	Cu(OH) ₂	$K_{II} = 3,4 \cdot 10^{-7}$
HNO ₂	$6,9 \cdot 10^{-4}$	Fe(OH) ₂	$K_{II} = 1,3 \cdot 10^{-4}$
H ₃ PO ₄	$K_I = 7,1 \cdot 10^{-3}, K_{II} = 6,2 \cdot 10^{-8},$ $K_{III} = 5,0 \cdot 10^{-13}$	Fe(OH) ₃	$K_{III} = 1,35 \cdot 10^{-12}$
H ₂ S	$K_I = 1,0 \cdot 10^{-7}, K_{II} = 1,0 \cdot 10^{-14}$	NH ₄ OH	$1,76 \cdot 10^{-5}$
H ₂ SO ₃	$K_I = 1,4 \cdot 10^{-2}, K_{II} = 6,2 \cdot 10^{-8}$	Zn(OH) ₂	$K_{II} = 4 \cdot 10^{-5}$
H ₂ SiO ₃ (18 ⁰ С)	$K_I = 2,2 \cdot 10^{-10}, K_{II} = 1,6 \cdot 10^{-12}$		

Додаток В

Таблиця В.1 – Номери завдань даного варіанту

Номер варіанта	Номери завдань даного варіанта								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1	31	61	91	121	137	167	197	213, 232(1)
2	2	32	62	92	122	138	168	198	214, 232(2)
3.	3	33	63	93	123	139	169	199	215, 232(3)
4.	4	34	64	94	124	140	170	200	216, 232(4)
5.	5	35	65	95	125	141	171	201	217, 232(5)
6.	6	36	66	96	126	142	172	202	218, 232(6)
7	7	37	67	97	127	143	173	203	219, 232(7)
8	8	38	68	98	128	144	174	204	220, 232(8)
9	9	39	69	99	129	145	175	205	221, 232(9)
10	10	40	70	100	130	146	176	206	222, 232(10)
11	11	41	71	101	131	147	177	207	223, 232(11)
12	12	42	72	102	132	148	178	208	224, 232(12)
13	13	43	73	103	133	149	179	209	225, 232(13)
14	14	44	74	104	134	150	180	210	226, 232(14)
15	15	45	75	105	135	151	181	211	227, 232(15)
16	16	46	76	106	136	152	182	212	228, 232(16)
17	17	47	77	107	121	153	183	197	229, 232(17)
18	18	48	78	108	122	154	184	198	230, 232(18)

Продовження таблиці В.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
19	19	49	79	109	123	155	185	199	231, 232(19)
20	20	50	80	110	124	156	186	200	213, 232(20)
2.	21	51	81	111	125	157	187	201	214, 232(21)
22	22	52	82	112	126	158	188	202	215, 232(22)
23	23	53	83	113	127	159	189	203	216, 232(23)
24	24	54	84	114	128	160	190	204	217, 232(24)
25	25	55	85	115	129	161	191	205	218, 232(25)
26	26	56	86	116	130	162	192	206	219, 232(26)
27	27	57	87	117	131	163	193	207	220, 232(27)
28	28	58	88	118	132	164	194	208	221, 232(28)
29	29	59	89	119	133	165	195	209	222, 232(29)
30	30	60	90	120	134	166	196	210	223, 232(30)
31	1	31	61	91	135	137	167	211	224, 232(1)
32	2	32	62	92	136	138	168	212	225, 232(2)
33.	3	33	63	93	121	139	169	197	226, 232(3)
34	4	34	64	94	122	140	170	198	227, 232(4)
35	5	35	65	95	123	141	171	199	228, 232(5)
36	6	36	66	96	124	142	172	200	229, 232(6)
37	7	37	67	97	125	143	173	201	230, 232(7)
38	8	38	68	98	126	144	174	202	231, 232(8)
39	9	39	69	99	127	145	175	203	213, 232(9)

Продовження таблиці В.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
40	10	40	70	100	128	146	176	204	214, 232(10)
41	11	41	71	101	129	147	177	205	215, 232(11)
42	12	42	72	102	130	148	178	206	216, 232(12)
43	13	43	73	103	131	149	179	207	217, 232(13)
44	14	44	74	104	132	150	180	208	218, 232(14)
45	15	45	75	105	133	151	181	209	219, 232(15)
46	16	46	76	106	134	152	182	210	220, 232(16)
47	17	47	77	107	135	153	183	211	221, 232(17)
48	18	48	78	108	136	154	184	212	222, 232(18)
49	19	49	79	109	121	155	185	197	223, 232(19)
50.	20	50	80	110	122	156	186	198	224, 232(20)
51	21	51	81	111	123	157	187	199	225, 232(21)
52	22	52	82	112	124	158	188	200	226, 232(22)
53	23	53	83	113	125	159	189	201	227, 232(23)
54	24	54	84	114	126	160	190	202	228, 232(24)
55	25	55	85	115	127	161	191	203	229, 232(25)
56	26	56	86	116	128	162	192	204	230, 232(26)
57	27	57	87	117	129	163	193	205	231, 232(27)
58.	28	58	88	118	130	164	194	206	213, 232(28)
59	29	59	89	119	131	165	195	207	214, 232(29)

Продовження таблиці В.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
60	30	60	90	120	132	166	196	208	215, 232(30)
61	1	31	61	91	133	137	167	209	216, 232(1)
62	2	32	62	92	134	138	168	210	217, 232(2)
63	3	33	63	93	135	139	169	211	218, 232(3)
64	4	34	64	94	136	140	170	212	219, 232(4)
65	5	35	65	95	121	141	171	197	220, 232(5)
66	6	36	66	96	122	142	172	198	221, 232(6)
67	7	37	67	97	123	143	173	199	222, 232(7)
68	8	38	68	98	124	144	174	200	223, 232(8)
69	9	39	69	99	125	145	175	201	224, 232(9)
70	10	40	70	100	126	146	176	202	225, 232(10)
71	11	41	71	101	127	147	177	203	226, 232(11)
72	12	42	72	102	128	148	178	204	227, 232(12)
73	13	43	73	103	129	149	179	205	228, 232(13)
74	14	44	74	104	130	150	180	206	229, 232(14)
75	15	45	75	105	131	151	181	207	230, 232(15)
76	16	46	76	106	132	152	182	208	231, 232(16)
77	17	47	77	107	133	153	183	209	213, 232(17)
78	18	48	78	108	134	154	184	210	214, 232(18)
79	19	49	79	109	135	155	185	211	215, 232(19)
80	20	50	80	110	136	156	186	212	216, 232(20)

Закінчення таблиці В.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
81	21	51	81	111	121	157	187	197	217, 232(21)
82	22	52	82	112	122	158	188	198	218, 232(22)
83	23	53	83	113	123	159	189	199	219, 232(23)
84	24	54	84	114	124	160	190	200	220, 232(24)
85	25	55	85	115	125	161	191	201	221, 232(25)
86	26	56	86	116	126	162	192	202	222, 232(26)
87	27	57	87	117	127	163	193	203	223, 232(27)
88	28	58	88	118	128	164	194	204	224, 232(28)
89	29	59	89	119	129	165	195	205	225, 232(29)
90	30	60	90	120	130	166	196	206	226, 232(30)
91	1	31	61	91	131	137	167	207	227, 232(1)
92	2	32	62	92	132	138	168	208	228, 232(2)
93	3	33	63	93	133	139	169	209	229, 232(3)
94	4	34	64	94	134	140	170	210	230, 232(4)
95	5	35	65	95	135	141	171	211	231, 232(5)
96	6	36	66	96	136	142	172	212	213, 232(6)
97	7	37	67	97	121	143	173	197	214, 232(7)
98	8	38	68	98	122	144	174	198	215, 232(8)
99	9	39	69	99	123	145	175	199	216, 232(9)
100	10	40	70	100	124	146	176	200	217, 232(10)

Виробничо-практичне видання

Методичні рекомендації
до виконання самостійної та контрольної робіт
з навчальної дисципліни

«ХІМІЯ ВОДИ»

*(для студентів 1–3 курсів денної та заочної форм навчання, спеціальності
192 – Будівництво та цивільна інженерія, спеціалізація (освітня програма)
«Гідротехніка (водні ресурси)» та 194 – Гідротехнічне будівництво,
водна інженерія та водні технології)*

Укладачі: **ПАНАЙОТОВА** Тетяна Дмитрівна,
ЗАЙЦЕВА Інна Сергіївна

Відповідальний за випуск Т. Д. Панайотова
За авторською редакцією
Комп'ютерне верстання *І. В. Волосожарова*

План 2019, поз. 130М

Підп. до друку 04.04.2019. Формат 60 × 84/16.
Друк на ризографі. Ум. друк. арк. 3,1.
Тираж 50 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач:
Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.
Електронна адреса: rectorat@kname.edu.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:
ДК № 5328 від 11.04.2017.